ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ (ГБОУ ВПО КубГМУ Минздрава России)

Кафедра фундаментальной и клинической биохимии

Основы количественного анализа

Учебно-методическое пособие для студентов медицинского вуза

Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России
в качестве учебного пособия для студентов медицинских вузов

Краснодар
2014 г.

УДК 543.062(075)
ББК 24.4
О 75

Составители: сотрудники кафедры фундаментальной и клинической биохимии ГБОУ ВПО КубГМУ Минздрава России
профессор кафедры, д.п.н. Т.Н. Литвинова, доцент Н.К. Выскубова, ассистент-аспирант Т.Г. Юдина.

Под редакцией профессора, д.п.н., Т.Н. Литвиновой.

Рецензенты:
- Заведующий кафедрой химии СПбГМА им. И.И. Мечникова, д.х.н., профессор В.И. Слесарев.
- Профессор СПб ГХФА, д.х.н. Н.Н. Беляев.

Основы количественного анализа: учебно-методическое пособие / сост. Т.Н. Литвинова, Н.К. Выскубова, Т.Г. Юдина. – Издание 2-е, переработанное и дополненное. – Краснодар: ГБОУ ВПО КубГМУ. – 113 с.
ISBN 978-5-600-00392-7

Составлено на основе учебно-методического пособия «Основы количественного анализа» (2006 г.), переработано в соответствии с требованиями ФГОС ВПО, предназначено для студентов всех факультетов медицинского вуза, а также может быть использовано учащимися медико-биологических классов, медицинских колледжей, аспирантами, соискателями, занимающимися экспериментальной работой.

Рекомендованы к изданию ЦМС ГБО ВПО КубГМУ Минздрава России
протокол № 8 от 14 апреля 2014 г.

Гриф УМО МЗ и СР РФ
№ 464 от 06.09.2006 г.

ISBN 978-5-600-00392-7
© Литвинова Т.Н., Выскубова Н.К., Юдина Т.Г., 2014

Предисловие

Решение важных задач охраны здоровья людей требует углубленного изучения фундаментальных медико-биологических наук, к которым относится химия.

Предлагаемое учебно-методическое пособие для самостоятельной аудиторной и внеаудиторной работы студентов составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВПО.

Цель пособия – оказание методической помощи студентам в освоении теоретических основ количественного анализа, изучении способов выражения концентрации растворов, применяемых в медико-биологических исследованиях, приобретении практических навыков по технике приготовления растворов, выполнении титриметрии, а также расчетных умений, необходимых для анализа результатов эксперимента.

Знание способов выражения концентрации вещества в растворе необходимо для количественной характеристики растворов, применяемых в медико-биологических исследованиях, медицинской практике, интерпретации результатов анализов биологических жидкостей.

Каждый врач в своей практической деятельности должен уметь дать необходимые рекомендации по приготовлению растворов, их разведению, расчету необходимого объема вводимых препаратов в виде растворов и т.д.

Титриметрический метод анализа широко применяется в клинических, санитарно-гигиенических лабораториях для анализа крови, желудочного сока, мочи, пищевых продуктов, питьевых и сточных вод, при анализе фармацевтических препаратов.

В пособии содержится необходимый теоретический материал, описаны учебно-исследовательские работы, приведены обучающие задачи с решениями, задачи для самостоятельного решения с ответами.

Настоящее учебно-методическое пособие рассчитано на развитие у студентов творческой активности и самостоятельности при использовании химических знаний в биохимической, клинической и санитарно-гигиенической практике, на формирование основ исследовательской компетенции.

Цели изучения модуля «Основы количественного анализа»:

- систематизация и обобщение знаний о количественной характеристике растворов, основах титриметрического анализа;
- формирование:

  - расчетных умений по выражению концентрации веществ в растворах всеми способами, применяемыми в медицине и химико-биологических исследованиях;

  - практических умений и навыков:

  а) работа с химической посудой;

  б) приготовление растворов методом разбавления;

  в) освоение методики прямого титрования;

  - навыков самостоятельной работы с учебной и справочной литературой.

Общие правила работы в химической лаборатории

1. Перед началом проведения лабораторных работ по химии студент должен пройти инструктаж по технике безопасности, изучить действующую инструкцию по работе в данной лаборатории и расписаться в учебном журнале.
2. До начала выполнения учебно-исследовательской лабораторной работы следует прочитать соответствующее описание, подготовить посуду и оборудование, выяснить все непонятные вопросы и только после этого приступать к эксперименту.
3. При работе необходимо точно соблюдать порядок и последовательность операций, а также все меры предосторожности.
4. Рабочее место следует содержать в чистоте и порядке, не загромождать его ненужными предметами. Методические указания, книги и конспекты во время выполнения работы надо оберегать от попадания на них воды, химических реактивов. Категорически запрещается использовать книги в качестве подставок для склянок с реактивами и пр. Перед уходом из лаборатории необходимо привести рабочее место в порядок (вымыть посуду, выключить воду, электронагревательные приборы). Проверка состояния рабочего места проводится дежурным по лаборатории.
5. При пользовании реактивами рекомендуется придерживаться следующих правил:
   - реактивы общего пользования, а также склянки с концентрированными растворами кислот и щелочей не уносить на рабочее место;
   - перед использованием реактива внимательно изучить этикетку на склянке. На этикетке, кроме названия (или формулы), должно быть указание о чистоте реактива: технический (т.), чистый (ч.), чистый для анализа (ч. д. а.), химически чистый (х. ч.). Этикетки на склянках с растворами должны содержать указания о концентрации вещества, дате приготовления раствора. Если на склянке с реактивом нет этикетки или подписи, пользоваться им нельзя;
   - если указания о дозировке реактивов отсутствуют, то надо брать реактивы в возможно меньшем количестве;
   - неизрасходованные реактивы **нельзя** выливать или высыпать обратно в ту посуду, из которой они были взяты. Следует помещать их (по указанию преподавателя) в специальные склянки-сборники. Остатки растворов, содержащие серебро, бром и йод, необходимо выливать в специальные банки, находящиеся в вытяжных шкафах;
   - все склянки с растворами следует держать закрытыми и открывать их только на время употребления; закрывая склянки, не путать пробки во избежание загрязнения реактивов;
   - сухие реактивы брать чистым и сухим шпателем или специальной ложечкой; **нельзя** использовать металлический шпатель для отбора веществ, взаимодействующих с материалом шпателя;

- если реактив отбирают пипеткой, то **нельзя** той же пипеткой, не вымыв ее, брать реактив из другой склянки.

6. **Проведение лабораторной работы возможно только после получения инструкции от преподавателя.**

Во время лабораторных работ необходимо внимательно следить за ходом опытов и замечать все изменения. Запись наблюдений и уравнений реакций делать сразу же после опыта в лабораторном журнале.

Правила техники безопасности

Во избежание несчастных случаев необходимо обязательно соблюдать **правила техники безопасности.**

1. Перед выполнением любого опыта внимательно ознакомьтесь с его описанием. Обратите внимание на те пункты, в которых указано: осторожно!
2. Употребляя реактивы общего пользования, поддерживайте на столе порядок в расположении склянок с растворами и веществами: не перемещайте их на другое место, ставьте на столе так, чтобы надпись на склянке была хорошо видна всем работающим за столом. Склянки с летучими веществами после использования немедленно закрывайте пробками. Не переносите пробки из одних склянок в другие.
3. Нагревая пробирку, не направляйте ее отверстие на себя или на других работающих. Нагревайте пробирку снизу вверх, а не на границе жидкость-воздух (т.е. у мениска), во избежание растрескивания стекла.
4. Зажженные спиртовки располагайте по возможности дальше от места работы и от склянок с горючими и легко воспламеняющимися веществами.
5. Особо осторожно работайте с летучими ядовитыми веществами, пользуйтесь для этого вытяжными шкафами. При работе дверцу в вытяжном шкафу следует поднять на 1/4–1/5 ее высоты, а после окончания работы закрыть.
6. Воспламеняющиеся горючие вещества немедленно накройте негорючим предметом, засыпьте песком. Если создается большой очаг пожара, пользуйтесь огнетушителем.
7. Пользуясь концентрированными кислотами и щелочами, не допускайте попадания их на руки, одежду и лицо. При разбавлении концентрированных кислот особенно серной, необходимо вливать кислоту в воду, а не наоборот. При работе с твердыми щелочами (дробление крупных кусков, приготовление смесей для сплавления и т. д.) обязательно надевать защитные очки. Брать щелочь только щипцами или пинцетом. Растворять щелочи следует путем постепенного прибавления их к заранее рассчитанному объему воды. В случае попадания на кожу концентрированной кислоты или щелочи пораженное место немедленно обмыть большим количеством воды из-под крана, а затем остатки кислоты нейтрализуют 1-2%-ным раствором соды, а остатки щелочи – 2%-ным раствором борной кислоты.

8. При попадании раствора любого реактива в глаз немедленно промойте его большим количеством воды (можно водопроводной), после чего сразу же обратитесь к врачу.
9. Нюхать вещества, не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью, а направляя к себе пары или газы легким движением руки. **Сильные яды нюхать нельзя!**
10. При наливании реактивов не наклоняться над сосудом, чтобы брызги не попали на лицо или одежду.
11. Во избежании отравлений в лаборатории **категорически** запрещается принимать пищу и использовать для питья химическую посуду.
12. В случае отсутствия этикетки на склянке с реактивом **категорически** запрещается пробовать реактивы на вкус.
13. После работы в лаборатории необходимо тщательно вымыть руки.

ИТАК, в химической лаборатории *запрещается*:

1. Принимать пищу и пробовать вещества на вкус

2. Брать вещества руками

3. Оставлять неубранными рассыпанные или пролитые реактивы

4. Оставлять открытыми банки и склянки

5. Выливать или высыпать избыток реактивов в склянки и банки, из которых они были взяты

6. Менять пробки у банок и склянок

7. Брать одной и той же пипеткой или одним и тем же шпателем разные вещества

8. При определении запаха вещества низко наклоняться над склянкой или подносить пробирку близко к лицу

9. Самостоятельно проводить опыты, не предусмотренные данной работой

10. Загромождать проходы портфелями и сумками

Первая помощь при несчастных случаях

1. Попавшую на кожу кислоту или щелочь необходимо смыть под струей воды, а затем обожженное место обработать растворами гидрокарбоната натрия или уксусной (борной) кислоты соответственно, находящимися в лабораторной аптечке.
2. Пролитую на стол концентрированную кислоту или щелочь следует засыпать песком, убрать при помощи щетки и совка, а затем загрязненное место нейтрализовать растворами гидрокарбоната натрия или уксусной кислоты соответственно.
3. При термическом ожоге следует как можно быстрее охладить обожженное место водой, а затем обработать его одним из средств от ожогов, находящихся в аптечке («Диазолином», «Винизолем» или «Винилином»).
4. При порезе стеклом сначала следует убедиться, что в ране нет осколков, при необходимости осторожно вынуть их, затем промыть рану водой, остановить кровь раствором перекиси водорода, смазать края раны йодом и наложить бактерицидный пластырь.
5. При отравлении газами (метаном, аммиаком, хлороводородом, сероводородом и др.) следует обеспечить проветривание помещения и как можно быстрее выйти на свежий воздух. В более тяжелых случаях обратиться за медицинской помощью.

Тема 1. Введение в количественный анализ

1.1. Основные понятия, определения, формулы

Применение химических законов для решения медико-биологических и санитарно-гигиенических проблем требует знаний основных химических понятий, умения правильно пользоваться физико-химическими величинами. Знание способов выражения концентрации веществ в растворах и умение приготовить растворы разных концентраций является одним из обязательных навыков специалиста медико-биологического и санитарно-гигиенического профиля.

При изучении различных веществ их элементарными объектами могут быть атомы, молекулы, ионы, эквиваленты, а также различные другие единицы вещества.

В химии широко используется такая физическая величина, как количество вещества.

Количество вещества системы – физическая величина, определяемая числом структурных единиц, содержащихся в системе.

Количество вещества обозначается ***n*(X)** или **ν(X)**, где **X** – формула структурной единицы. Основной единицей измерения количества вещества является **моль.**

Моль – это такое количество вещества, которое содержит столько структурных единиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода $^{12}_{6}C$.

Число атомов в 12 г углерода ($^{12}_{6}C$) равно постоянной Авогадро:

$$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Кроме понятия моль, широко применяются единицы: миллимоль (1 ммоль = $1 \cdot 10^{-3}$ моль) и киломоль (1 кмоль = $1 \cdot 10^{3}$ моль).

Неправильно употреблять термин «количество вещества» вместо термина «масса вещества», «объем вещества». Например, нельзя говорить «количество воды 10 граммов» или «количество воды 10 миллилитров». Следует говорить «масса воды 10 граммов», «объем воды 10 миллилитров». Слово моль после числа не склоняется. Например, 6 моль, 0,15 моль, а не 6 молей, 0,15 молей. Не следует термин «количество вещества» заменять словом «вещество» или переставлять в нем слова. Следует говорить «количество вещества 1 моль» и нельзя говорить «количество 1 моль вещества» или «вещество количеством 1 моль».

Молярная масса вещества X – это масса 1 моль вещества X, выраженная в единицах массы, численно равная отношению массы вещества X к количеству вещества X.

$$M(\mathrm{X}) = \frac{m(\mathrm{X})}{n(\mathrm{X})}$$

Единицей молярной массы является **г/моль, кг/моль.**

1 г/моль = $1 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Значение молярной массы вещества X численно равно относительной молекулярной массе данного вещества M_r(X). Так, молярные массы ортофосфорной кислоты, гидроксида натрия и сульфата бария соответственно равны:

$M_r(H_3PO_4)=3 \cdot 1+30{,}98+4 \cdot 16 = 97{,}98$

$M(H_3PO_4) = 97{,}98$ г/моль

$M_r(NaOH) = 22{,}99+16+1 = 39{,}99$

$M(NaOH) = 39{,}99$ г/моль

$M_r(BaSO_4) = 137{,}3+32+4 \cdot 16 = 233{,}3$

$M(BaSO_4) = 233{,}3$ г/моль

Термин «молярная масса» относится не только к массе 1 моль молекул, но и к массе 1 моль атомов, ионов, электронов и других частиц, составляющих вещество X.

Если в качестве структурной единицы рассматривается эквивалент, то используются понятия – молярная масса эквивалента вещества X (M(1/zX)) и фактор эквивалентности вещества X ($f_{экв}$(X)), равный $\frac{1}{z}$. Для упрощения допускается запись $M_{экв.}$(X).

Эквивалент – реальная или условная частица вещества X, которая в данной кислотно-основной реакции может присоединять, отдавать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности $f_{экв}$(X) – число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Численное значение фактора эквивалентности рассчитывают по формуле:

$$f_{экв}(\mathrm{X}) = \frac{1}{z},$$

где z – основность кислоты или кислотность основания в данной кислотно-основной реакции, а также число электронов, присоединяемых окисли-

телем или теряемых восстановителем в данной окислительно-восстановительной реакции.

Значение фактора эквивалентности определяется природой реагирующих веществ и характером рассматриваемой реакции. Фактор эквивалентности может быть равен единице или меньше единицы.

Фактор эквивалентности одноосновных кислот (HCl, CH_3COOH и др.), однокислотных оснований (NaOH, $NH_3 \cdot H_2O$ (NH_4OH) и др.) и солей, ими образованных, **всегда равен единице**.

Для солей Kt_nAn_m значение фактора эквивалентности определяется по катиону:

$$f(Kt_nAn_m) = \frac{1}{n \cdot q},$$

где n – число катионов в формуле соли; q – заряд катиона.

Например: для соли Na_3PO_4 значение фактора эквивалентности будет равно $\frac{1}{3}$, т.к. число ионов натрия равно 3, а заряд катиона равен 1 (знак заряда не указывается).

Молярная масса эквивалента вещества X – это масса одного моль эквивалента вещества X, численно равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X.

$$M_{экв}(X) \equiv M(\frac{1}{z}X) = M(X) \cdot \frac{1}{z}$$

Например, для вещества H_2SO_4 в реакциях:

1) $NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O$

   $f_{экв}(H_2SO_4) = 1$, т.к. в реакции участвуют не два, а один ион водорода и значение молярной массы эквивалента вещества H_2SO_4 равно молярной массе вещества 98 г/моль;

2) $2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$

   $f_{экв}(H_2SO_4) = \frac{1}{2}$ т.к. в реакции участвуют два иона водорода и значение молярной массы эквивалента вещества H_2SO_4 равно $\frac{1}{2}M(H_2SO_4)$, т.е. ($M(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 98 \cdot \frac{1}{2} = 49$ г/моль).

Количество моль эквивалентов вещества (X) связано с массой вещества (X) и количеством вещества X следующими соотношениями:

$$n(1/zX) = \frac{m}{M\ (1/zX)} \qquad n(1/zX) = \frac{n(X)}{f_{экв}(X)}$$

Раствор – гомогенная система переменного состава, состоящая из двух и более независимых компонентов и продуктов их взаимодействия.

Растворитель – компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. При одинаковых агрегатных состояниях компонентов растворителем считают то вещество, содержание которого в растворе больше.

Растворенное вещество – компонент, молекулы или ионы которого равномерно распределены в объеме растворителя.

В растворах электролитов вне зависимости от соотношения компонентов растворенным веществом считается электролит.

1.2. Классификации растворов

1. По размеру частиц растворенного вещества:
   а) ***истинные растворы*** – это однородные гомогенные системы с размером частиц 10^{-10}-10^{-9} м. *Например*: растворы сахарозы, глюкозы, хлорида натрия и т.д.
   б) ***коллоидные растворы*** – это неоднородные ультрамикрогетерогенные системы с размером частиц 10^{-7}-10^{-9} м (1–100 нм). *Например*: плазма крови, лимфа.
   в) ***грубодисперсные (микрогетерогенные) системы*** – это неоднородные гетерогенные системы с размером частиц 10^{-6}-10^{-4} м. *Например*: эмульсии, суспензии, порошки, мази, кремы и т.д.
2. По наличию или отсутствию электролитической диссоциации:
   а) ***растворы электролитов*** – это растворы веществ, диссоциирующих на ионы. В растворе присутствуют катионы и анионы солей, кислот, оснований. *Например*: растворы сильных электролитов NaCl, HCl, NaOH ($\alpha = 1$) и растворы слабых электролитов CH_3COOH, $NH_3 \cdot H_2O$ и др ($\alpha < 1$);
   б) ***растворы неэлектролитов*** – растворы веществ, практически не диссоциирующих в воде. *Например*: растворы сахарозы, глюкозы, мочевины, глицерина и т.д.;
   в) ***растворы амфолитов*** – растворы веществ, которые могут диссоциировать как по кислотному, так и по основному типу. *Например*: аминокислоты, $Zn(OH)_2$ и т.д.
3. По агрегатному состоянию: а) жидкие, б) газообразные (смеси газов); б) твердые (сплавы металлов).
4. По содержанию растворенного вещества: а) ***разбавленные*** – с относительно низким содержанием растворенного вещества; б) ***концентрированные*** – с относительно высоким содержанием растворенного вещества.

В медицинской практике широко используются ***плазмозамещающие (инфузионные)*** растворы, которые по медицинскому назначению делят на:

1. ***Гемодинамические (противошоковые) растворы*** – предназначены для лечения шока различного происхождения и восстановления гемодинамики, в том числе микроциркуляции, при использовании аппаратов искусственного кровообращения для разведения крови во время операций. Например, рас-

творы полимеров глюкозы (часто используют *полиглюкин,* который получают путём гидролиза декстрана, синтезируемого из сахарозы при помощи бактерий *Leuconostos mesenteroides),* 8%-ный раствор расщепленного пищевого желатина – препарат *желатиноль,* 6% -ный раствор оксиэтил-крахмала – препарат *волекам* и др.

2. ***Дезинтоксикационные растворы***, применяемые при интоксикации различной этиологии. К лекарственным средствам этой группы относятся такие препараты, как *гемодез, неогемодез, глюконеодез* и др. Основой их является низкомолекулярный поливинилпирролидон, поэтому их молекулярная масса меньше, чем у гемодинамических растворов. Помимо поливинилпирролидона в состав растворов входят ионы магния, калия, кальция, натрия и хлора
3. ***Регуляторы водно-солевого баланса и кислотно-основного состояния***: солевые растворы (растворы электролитов), осмотические диуретики (глицерол, маннитол и мочевина).
4. ***Растворы для парентерального питания***, которые служат для обеспечения энергетических ресурсов организма, доставки питательных веществ к органам и тканям. Например, растворы аминокислот, жировые эмульсии, поливитаминные комплексы и микроэлементы; комбинированные препараты.
5. ***Переносчики кислорода***, восстанавливающие дыхательную функцию крови (растворы *модифицированного гемоглобина*, например, российский препарат *"Геленпол"* на основе полимеризованного гемоглобина человека; эмульсии перфторуглеродов (ПФУ), например, перфторан).
6. ***Комплексные (полифункциональные) растворы***, обладающие широким диапазоном действия, которые могут состоять из нескольких групп плазмозамещающих растворов.

В медицинской и санитарно-гигиенической практике наибольшее значение имеют растворы, в которых растворителем является ***вода.*** Вода – универсальный растворитель, что обусловлено ее уникальными свойствами:

- высокий дипольный момент молекулы H_2O (1,82D);
- высокая диэлектрическая проницаемость (ε = 78,5; t = 20°C), которая обусловлена полярностью молекулы воды;
- способность образовывать четыре водородные связи;
- высокая теплоемкость (75,3 Дж/моль·К);
- высокая теплота испарения (40,8 кДж/моль);
- высокие температуры плавления и кипения;
- высокое поверхностное натяжение ($\sigma = 72{,}75 \cdot 10^{-3}$ Н/м; t = 20°C);
- низкая вязкость (0,001 Па; t = 20°C).

Вследствие перечисленных свойств, а также в связи с тем, что H_2O слабый электролит, амфолит, она является не только универсальным биорастворителем, средой, но и активным участником многих биохимических процессов в организме (гидролиз, гидратация и др.).

1.3. Правила оформления результатов в химии

Результаты расчетов, экспериментальные данные принято выражать **только** значащими цифрами.

Значащие цифры – все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных.

Из определения следует, что все результаты надо округлять до первой недостоверной цифры.

Для оценки достоверности в таких случаях используют методы математической статистики, применяя в качестве критериев стандартные отклонения, размах варьирования, доверительный интервал. Если эти сведения отсутствуют, недостоверность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре.

Округление конечного результата нужно проводить после выполнения всех арифметических действий.

Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, то округляют до ближайшего четного числа. *Например*, число 17,465 следует округлить до 17,46, если цифра 6 недостоверна.

В отличие от других цифр, нуль может быть значим и незначим. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат только для указания места запятой в десятичной дроби. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Нули, стоящие в конце числа, могут быть значимы и незначимы. Нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимы. Нули же, стоящие в конце целого числа, могут означать значащую цифру, а могут указывать только порядок числа.

Например, молярную концентрацию вещества в растворе выражают числом, содержащим четыре значащих цифры, поэтому числа 0,0987015 М и 0,002817 М следует записать так – 0,09870М и 0,002817М. Запись: 0,0987М и 0,0028М **будет неправильной!**

В числах: 200,0 – четыре значащих цифры; 0,0987 – три; 0,0029 – две; 0,7087 – четыре значащих цифры, а в числе 300 значащих цифр может быть одна (цифра 3), две (цифры 3 и 0), три (цифры 3, 0 и 0). Чтобы избежать неопределенности, число 300 необходимо представить в стандартном виде – как произведение числа, содержащего только значащие цифры, и 10^n. Если в числе 300 одна значащая цифра, то следует записать так $3 \cdot 10^2$, если две значащие цифры – $3{,}00 \cdot 10^2$.

При сложении и вычитании значимость суммы или разности определяется значимостью числа, у которого меньше десятичных знаков. *Например*, при сложении чисел 20,2; 3 и 0,47 значимость определяется недостоверностью числа 3, следовательно, сумму чисел 20,3 + 3 + 0,47 = 23,67 необходимо округлить до 24.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. *Например*, при сложении чисел $4 \cdot 10^{-5}$, $3{,}00 \cdot 10^{-2}$ и $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ их следует записать: $0{,}004 \cdot 10^{-2}$, $3{,}00 \cdot 10^{-2}$ и $0{,}015 \cdot 10^{-2}$. Сумму этих чисел $0{,}004 \cdot 10^{-2} + 3{,}00 \cdot 10^{-2} + 0{,}015 \cdot 10^{-2} = 3{,}019 \cdot 10^{-2}$, записывают $3{,}02 \cdot 10^{-2}$, по-

скольку значимость суммы определяется значимостью числа $3{,}02 \cdot 10^{-2}$, имеющего наименьшее число десятичных знаков.

При умножении и делении значимость произведения или частного определяет сомножитель с наименьшим числом значащих цифр. *Например*, при перемножении чисел 1,5 и 2,35 произведение должно содержать две значащие цифры, то есть 3,5 (1,5·2,35), а не 3,525, как получается при перемножении.

При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число раз, равных степени. При возведении в квадрат она удваивается.

Необходимо помнить:

1) если стоящая следом за округляемой цифра больше 5, то округляемая цифра увеличивается на единицу (1,76 округляем до 1,8);
2) если стоящая следом за округляемой цифра меньше 5, то округляемая цифра не изменяется (272,334 округляется до 272,3);
3) если стоящая следом за округляемой цифра равна 5, то нечетную цифру повышают на единицу (3,75 округляют до 3,8), а четную – оставляют без изменения (6,45 округляют до 6,4).

1.4. Способы выражения концентрации вещества в растворе

Концентрация вещества (компонента раствора) – физическая величина, размерная или безразмерная, измеряемая количеством (массой) растворенного вещества, содержащегося в определенной массе, объеме раствора или массе растворителя.

В аналитической практике используются следующие способы выражения концентрации вещества в растворе:

1.4.1. Массовая доля растворенного вещества ω(X) – величина равная отношению массы растворенного вещества ***m*(X)** к массе раствора $\boldsymbol{m_{\text{р-ра}}}$

$$\omega(\mathrm{X}) = \frac{m(\mathrm{X})}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\ \%$$

$$\omega(\mathrm{X}) = \frac{m(\mathrm{X})}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}} \cdot 100\ \%\ ,\ \text{т.к. } m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}},$$

Массовая доля вещества в растворе – величина безразмерная, но обычно выражается в процентах.

Массовая доля, выраженная в процентах, показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора.

Например, запись: «0,89%-ный раствор NaCl» (ω(NaCl) = 0,89%) означает, что в 100 г такого раствора содержится 0,89 г вещества NaCl и 99,11 г вещества воды.

В медицинской и технической литературе до настоящего времени было принято выражать массовую долю в грамм-процентах, г% (равнозначно процентам по терминологии, принятой в СИ), в промилле, т.е. тысячной доле еди-

ницы, обозначенной ‰; миллиграмм-процентах, мг %, т.е. 10^{-3} г%; в миллионных долях, млн$^{-1}$, т.е. 10^{-6} г%. Все перечисленные способы выражения массовой доли вещества связаны следующими соотношениями:

1% = 1 г% = 10 ‰ = $1\cdot10^{-3}$ мг% = $1\cdot10^{-4}$ млн$^{-1}$ = $1\cdot10^{6}$ мкг%

Например, массовая доля хлорида натрия в физиологическом растворе, полученном смешиванием 0,9 г NaCl и 99,1 г H_2O, равна:

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{0{,}9}{99{,}1 + 0{,}9} = 0{,}009 = 0{,}9\% = 0{,}9\ \text{г\%} = 9\ ‰ = 900\ \text{мг\%} = 9000\ \text{млн}^{-1} =$$

= 900000 мгк%

Единицы г%, мг% и мкг% являются внесистемными и не позволяют сравнивать концентрацию различных растворенных веществ, поэтому целесообразнее результаты клинического анализа по содержанию веществ в биологических жидкостях выражать в единицах молярной концентрации этих веществ. Для этого при пересчете используют следующие соотношения:

если ω(X) в мг%, то $c(\text{X}) = \dfrac{\omega(\text{X})\cdot\rho}{M(\text{X})}\cdot10^{-2}$ моль/л;

если ω(X) в мкг%, то $c(\text{X}) = \dfrac{\omega(\text{X})\cdot\rho}{M(\text{X})}\cdot10^{-5}$ моль/л.

Массовая доля используется для характеристики лекарственных препаратов, физиологических растворов и т.д. (5%-ный раствор йода; 0,9%-ный раствор хлорида натрия и др.).

В табл. 1 приведены данные о содержании некоторых элементов, ионов и химических соединений в биологических жидкостях (в крови – B, плазме – P, сыворотке крови – S, моче – суточное содержание dU).

1.4.2. Молярная концентрация вещества в растворе *c*(X) – величина, равная отношению количества растворенного вещества *n*(X) к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$c(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{V_{\text{р-ра}}(л)} = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X})\cdot V_{\text{р-ра}}(л)} = \frac{m(\text{X})\cdot1000}{M(\text{X})\cdot V_{\text{р-ра}}(мл)}$$

Молярная концентрация вещества в растворе показывает, какое количество растворенного вещества содержится в 1 л раствора. В СИ основной единицей молярной концентрации является моль/м^3. Однако на практике используется единица – моль/дм^3, что соответствует внесистемной единице – моль/л.

Широко распространена сокращенная форма записи молярной концентрации буквой М.

Запись «0,2М NaOH» означает, что молярная концентрация вещества NaOH в растворе равна 0,2 моль/л, т.е. в 1 литре раствора содержится 0,2 моль вещества NaOH. Поскольку термин «молярная концентрация» относится к растворенному веществу, а не к раствору, то неверно сказать «молярная концентрация раствора гидроксида натрия равна 0,2 моль/л». Следует говорить «молярная концентрация гидроксида натрия в растворе равна 0,2 моль/л».

Молярная концентрация (моль/л, ммоль/л) применяется для выражения концентрации различных веществ в биологических жидкостях.

Таблица 1

Элемент, ион, соединение	Молярная масса, г/моль	Био-объект	Содержание в норме	
			B, P, S – моль/л dU – моль	В единицах, применяемых ранее
Азот: – общий – остаточный	14	 dU P/S	 (0,5÷1,78) $(10÷28,6)\cdot10^{-3}$	 (7÷25) г (14÷40) мг%
α-амино		P/S	$(3,2÷3,6)\cdot10^{-3}$	(4,5÷5,0) мг%
α-амино		dU	$(3,6÷37,8)\cdot10^{-3}$	(50÷530) мг
Аммиак	17,0	P/S	$(29÷47)\cdot10^{-6}$	(50÷80) мкг%
Билирубин	584,7	P/S	$(1,7÷24)\cdot10^{-6}$	(0,1÷1,4) мг%
Глюкоза	180,0	dU	$(0,11÷0,44)\cdot10^{-3}$	(20÷80) мг
Железо	55,85	P/S	$(8,1÷37,6)\cdot10^{-6}$	(45÷210) мкг%
Иод неорганический связанный белком	126,94	 S S	 $(7,9÷20,5)\cdot10^{-9}$ $(315÷473)\cdot10^{-9}$	 (0,1÷0,26) мгг% (4÷6) мкг%
Калий	39,1	S dU	$(4,1÷4,9)\cdot10^{-3}$ $(61÷79)\cdot10^{-3}$	(16÷19) мг% (2,4÷3,1) г
Кальций	40,08	P/S dU	$(2,05÷2,89)\cdot10^{-3}$ $(1,25÷10)\cdot10^{-3}$	(8,2÷11,6) мг% (50÷400) мг
Магний	24,32	P/S dU	$(0,8÷0,9)\cdot10^{-3}$ $(1,7÷8,2)\cdot10^{-3}$	(1,9÷2,2) мг (40÷200) мг
Медь	63,54	P/S dU	$(13,4÷21,1)\cdot10^{-6}$ $(0,06÷1,26)\cdot10^{-6}$	(85÷138) мкг% (0,4÷80) мкг
Мочевина	60,0	P/S dU	$(3,8÷5,8)\cdot10^{-3}$ $(0,3÷0,4)\cdot10^{-3}$	(23÷35) мг% (20÷25) г
Натрий	23,0	P/S dU	$(126÷151)\cdot10^{-3}$ (0,13÷0,26)	(290÷347) мг% (3÷6) г
Свинец	207,2	B	$(0,05÷0,97)\cdot10^{-6}$	(1÷20) мкг%
Фосфор общий неорганический	31,0	 B dU	 $(10÷13)\cdot10^{-3}$ $(16,1÷64,6)\cdot10^{-3}$	 (30÷40) мг% (0,5÷2,0) г
Хлорид-ион	35,5	P/S dU	$(96÷110)\cdot10^{-3}$ $(0,17÷0,18)\cdot10^{-3}$	(340÷390) мг% (6,0÷6,3) г
Цинк	65,4	P/S dU	$(17÷22)\cdot10^{-6}$ $(67÷126)\cdot10^{-6}$	(110÷145) мкг% (400÷800) мкг%

1.4.2.1 Осмолярность $c_{осм}$

Для практической трансфузиологии важно учитывать и уметь рассчитывать физиологические характеристики этих растворов, одной из которых является осмолярность.

Осмолярность $c_{осм}$ – это осмотическая концентрация, которая выражается количеством осмоль растворенного вещества в 1 л раствора.

Теоретическая осмолярность рассчитывается по формуле:

$$c_{осм} = \frac{m}{M} \cdot n \cdot 1000 \quad \text{мосм/л (миллиосмоль/л)},$$

где m – содержание вещества в растворе, г/л;

M – молярная масса вещества, г/моль;

n – количество частиц, образующихся при растворении вещества; для недиссоциирующих веществ (неэлектролитов) $n = 1$;

1000 – коэффициент перевода осмоль в миллиосмоль.

Например, теоретическая осмолярность 0,9% раствора хлорида натрия (ρ = 1 г/мл) определяется следующим образом:

1. $m(NaCl) = 0{,}9 \cdot 10 = 9$ г/л;
2. $(NaCl \rightarrow \underbrace{Na^+ + Cl^-}_{2\ \text{частицы}})$, следовательно, $n = 2$;
3. $c_{осм} = \frac{9 \cdot 2}{58{,}5} \cdot 1000 = 308$ мосм/л.

Осмолярность плазмы у здоровых людей колеблется в узких пределах и составляет в среднем 285±5 мосм/л, осмолярность крови равна 300±5 мосм/л.

1.4.3. Молярная концентрация эквивалента вещества X, $c(\frac{1}{z}X)$ – величина, равная отношению количества вещества эквивалента $n(\frac{1}{z}X)$ в растворе к объему этого раствора:

$$c(\frac{1}{z}X) = \frac{n(\frac{1}{z}X)}{V_{р\text{-}ра}} = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z}X) \cdot V_{р\text{-}ра}},$$

где $n(\frac{1}{z}X)$ – количество вещества эквивалента, т.е. это количество вещества X, в котором условными единицами являются эквиваленты, моль;

$M(\frac{1}{z}X)$ – молярная масса эквивалента вещества X, г/моль.

Для упрощения возможно использовать запись $c_{экв.}(X)$.

Единица молярной концентрации эквивалента вещества X в СИ – моль/м^3 и допускается в СИ – моль/л.

Этот способ выражения концентрации вещества в растворе применяется в титриметрическом анализе.

Устаревшее название данного способа выражения концентрации вещества в растворе – ***«нормальная концентрация»***, поэтому сокращенно единицы молярной концентрации эквивалента вещества X обозначают «н.». Запись «0,1 н. H_2SO_4» означает, что молярная концентрация эквивалента вещества H_2SO_4 равна 0,1 моль/л, т.е. в 1 л раствора содержится 0,1 моль эквивалента вещества H_2SO_4.

Между молярной концентрацией c(X) и молярной концентрацией эквивалента $c(\frac{1}{z}X)$ существует следующее соотношение:

$$c(X) = \frac{1}{z} \cdot c(\frac{1}{z}X)$$

***Обратите внимание*:** если фактор эквивалентности для реагента (X) равен единице, то молярная концентрация вещества (X) и молярная концентрация эквивалента вещества (X) имеют одно и то же значение. В этом случае понятие молярной концентрации эквивалента вещества в растворе не используется.

1.4.4. Титр растворенного вещества *T*(X) – это масса (г) растворенного вещества X, содержащаяся в одном миллилитре (см^3) раствора:

$$T(X) = \frac{m(A)}{V_{р\text{-}ра}}$$

Титр – внесистемная единица, измеряется в **г/см^3**, допускается запись г/мл (1 мл = 1см^3).

Этот способ выражения концентрации вещества в растворе используется в микробиологии, общей гигиене, иммунологии.

На практике при выполнении массовых исследований результаты анализа определяются с помощью условного титра рабочего раствора (см. раздел 4.1) по определяемому веществу.

Титр раствора по определяемому веществу А, *T*(B/A) – это масса определяемого вещества А, взаимодействующего с одним миллилитром титранта В.

$$T(B/A) = \frac{c(B) \cdot M(A)}{1000}, \text{ г/мл}$$

1.4.5. Моляльная концентрация вещества X в растворе, c_m(X) – это величина, равная отношению количества вещества к массе растворителя:

$$c_m(X) = \frac{n(X)}{m_{р\text{-}ля}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m_{р\text{-}ля}},$$

Размерность **моль/кг**.

Моляльную концентрацию также обозначают b(X).

Моляльная концентрация применяется при изучении коллигативных свойств растворов.

Физический смысл заключается в том, что моляльная концентрация показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1 кг растворителя.

Запись «$c_m(H_2SO_4)$ = 0,15 моль/кг» означает, что в 1 кг растворителя содержится 0,15 моль вещества H_2SO_4.

1.4.6. Молярная доля растворенного вещества *N*(X) – величина, равная отношению количества вещества данного компонента к суммарному количеству всех компонентов, входящих в состав раствора, включая растворитель n(A):

$$N(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{n(\text{X}) + n(\text{A})}$$

Молярная доля – величина безразмерная, обычно выражается в долях единицы, реже в процентах. Сумма молярных долей всех компонентов раствора равна единице.

Также молярную долю обозначают $\chi(\text{X})$.

Устаревшее название данного способа выражения концентрации вещества в растворе – мольная доля.

Этот способ выражения концентрации вещества в растворе используется для характеристики коллигативных свойств растворов.

В аналитической практике часто приходится переходить от одного способа выражения концентрации вещества в растворе к другому. Для этого используют формулы, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Связь между способами выражения концентрации вещества в растворе

Массовая доля	$\omega = \frac{c(\text{X}) \cdot M(\text{X})}{\rho \cdot 10} = \frac{c(1/z\text{X}) \cdot M(1/z\text{X})}{\rho \cdot 10} = \frac{T(\text{X}) \cdot 100}{\rho}$
Молярная концентрация	$c(\text{X}) = \frac{\omega(\text{X}) \cdot \rho \cdot 10}{M(\text{X})} = c(1/z\text{X}) \cdot f_{\text{экв}} = \frac{T(\text{X}) \cdot 1000}{M(\text{X})}$
Молярная концентрация эквивалента	$c(1/z\text{X}) = \frac{\omega(\text{X}) \cdot \rho \cdot 10}{M(1/z\text{X})} = \frac{c(\text{X})}{f_{\text{экв}}} = \frac{T(\text{X}) \cdot 1000}{M(1/z\text{X})}$
Титр раствора	$T(\text{X}) = \frac{\omega(\text{X}) \cdot \rho}{100} = \frac{c(\text{X}) \cdot M(\text{X})}{1000} = \frac{c(1/z\text{X}) \cdot M(1/z\text{X})}{1000}$
Моляльная концентрация	$c_m(\text{X}) = \frac{\omega(\text{X}) \cdot 1000}{(100 - \omega(\text{X})) \cdot M(\text{X})}$

1.4.7. В санитарно-гигиенической практике для оценки качества окружающей среды используются несистемные единицы выражения состава раствора:

а) Жесткость воды $Ж_{общ}$ – совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде Ca^{2+} и Mg^{2+}. Жесткость воды ($Ж_{общ.}$) определяется молярной концентрацией эквивалента ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в миллимолях на 1 л воды.

Общая жесткость воды (мэкв/л) определяется по формуле:

$$Ж_{общ.} = \frac{m(Ca^{2+})}{M(1/2Ca^{2+}) \cdot V} + \frac{m(Mg^{2+})}{M(1/2Mg^{2+}) \cdot V},$$

где V – объем воды.

Вода с общей жесткостью меньше 1,5 мэкв/л (например, дождевая) считается мягкой, а с $Ж_{общ.} > 12$ мэкв/л (например, морская) – очень жесткой.

б) Предельно допустимая концентрация (ПДК) загрязняющих веществ – максимальное содержание загрязняющих веществ в единице объема

воздуха или воды (в мг/л, мг/м^3), которое при ежедневном воздействии на организм человека не вызывает патологических изменений или заболеваний, а также не нарушает нормальной жизнедеятельности.

Для каждого загрязняющего вещества установлены два норматива: ПДК$_{м.р.}$ – максимально разовая (временное осреднение за 20 мин.) и ПДК$_{с.с.}$ – среднесуточная (временное осреднение за 24 ч.)

Примеры ПДК некоторых веществ загрязнителей представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в воздухе населенных пунктов, мг/м^3

Загрязняющее вещество	ПДК$_{м.р.}$	ПДК$_{с.с.}$
Азота диоксид	0,085	0,04
Аммиак	0,2	0,04
Ацетон	0,35	0,35
Бенз(а)пирен	–	0,00001
Бензол	1,5	0,1
Взвешенные вещества (пыль)	0,5	0,15
Водород хлористый	0,2	0,2
Кадмий	–	0,001
Марганец и его соединения	0,01	0,0001
Медь	–	0,002
Никель металлический	–	0,001
Озон	0,16	0,03
Пыль цементная	0,3	0,1
Ртуть металлическая	–	0,0003
Сажа	0,15	0,01
Свинец и его соединения	–	0,0003
Сероуглерод	0,03	0,005
Серы диоксид	0,5	0,05
Углерода диоксид	5,0	3,0
Фенол	0,01	0,003
Формальдегид	0,035	0,003
Фтористый водород	0,02	0,005
Хлор	0,1	0,03

Таблица 4

Предельно допустимые концентрации вредных веществ в питьевых водах, мг/л

Вещество	ПДК	Вещество	ПДК
По санитарно-токсикологическому показателю			
Анилин	0,1	Метан	3,0
Бензол	0,5	Нитраты (по азоту)	10,0
Свинец (Pb^{2+})	0,1	Ртуть	0,005
Стронций	2,0	Динитротолуол	0,5
Тетраэтилсвинец	Отсутствие	Формальдегид	0,05
Хлорбензол	0,02	Полиакриламид	2,0
По общесанитарному показателю			
Аммиак (по азоту)	2,0	Метилпирролидон	0,5
Бутилацетат	0,1	Стрептоцид	0,5
Дибутилфталат	0,2	Тринитротолуол	0,5
Капролактам	1,0		
По органолептическому показателю			
Бензин	0,1	Диметилфенол	0,25
Бутилбензон	0,1	Динитробензол	0,5
Бутиловый спирт	1,0	Динитрохлорбензол	0,5
Гексахлоран	0,02	Дихлорметан	7,5

В фармацевтической практике количественный состав раствора чаще всего выражают объемным, массовым и массообъемным содержанием вещества в растворе.

Объемное процентное содержание вещества в растворе показывает, сколько миллилитров жидкого вещества содержится в 100 мл раствора.

Например, 70%-ный раствор этилового спирта содержит 70 мл спирта в 100 мл раствора.

Массообъемное процентное содержание *P*(X) вещества в растворе показывает, сколько граммов вещества содержится в 100 мл раствора.

$$P(\mathrm{X}) = \frac{m(\mathrm{X})}{V} = \frac{n(\mathrm{X}) \cdot M(\mathrm{X})}{V}.$$

Например, 10%-ный раствор хлорида кальция содержит 10 г $CaCl_2$ в 100 мл раствора.

Обучающие задачи

Задача № 1

Определите фактор эквивалентности вещества, указанного в уравнении и схеме реакций первым:

а) $Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_2O$; б) $Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$;

в) $H_2S + KOH = KHS + H_2O$;

г) $KI + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + NO + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$.

Решение:

Значение фактора эквивалентности определяется природой реагирующих веществ и характером данной реакций.

а) $f(Ba(OH)_2) = 1/2$, т.к. одна молекула $Ba(OH)_2$ является акцептором двух ионов водорода.

б) $f(Na_2CO_3) = 1$, т.к. замещается один катион натрия, что эквивалентно замещению одного иона водорода.

в) $f(H_2S) = 1$, т.к. замещается один ион водорода.

г) $f(KI) = 1$, т.к. из полуреакции окисления восстановителя

$2I^- - 2e \rightarrow I_2$ видно, что две частицы восстановителя (йодид-ионы) отдают 2 электрона, значит один ион I^- отдает 1 e, следовательно, эквивалентом является реальная частица – I^-.

Ответ: $f(Ba(OH)_2) = 1/2$, $f(Na_2CO_3) = 1$, $f(H_2S) = 1$, $f(KI) = 1$.

Задача № 2

В 1,5 л раствора содержится 8,55 г алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Рассчитайте: а) молярную массу эквивалента соли в реакции:

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O + 3KOH = Al(OH)_3 + 2K_2SO_4 + 12H_2O$;

б) молярную концентрацию эквивалента алюмокалиевых квасцов в растворе для указанной выше реакции.

Решение:

1) Определяем $f_{экв}$ квасцов: одна молекула алюмокалиевых квасцов реагирует с тремя гидроксид-ионами и, следовательно, эквивалентна трем ионам водорода: $f(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = \frac{1}{3}$.

2) Молярную массу эквивалента соли рассчитываем по формуле:

$$M(\tfrac{1}{3}KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = M \cdot f = \tfrac{1}{3} \cdot 474{,}4 = 158{,}1 \text{ г/моль.}$$

3) Молярную концентрацию эквивалента соли определяем по формуле:

$$c(\tfrac{1}{3}KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = \frac{m\,(\text{квасцов})}{M\,(\frac{1}{3}\text{квасцов}) \cdot V};$$

$$c(\tfrac{1}{3}KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = \frac{8{,}55}{158{,}1 \cdot 1{,}5} = 0{,}036 \text{ (моль/л).}$$

Ответ: $M(\frac{1}{3}KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 158{,}1$ г/моль;

$c(\frac{1}{3}KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 0{,}036$ моль/л.

Задача № 3

Вычислите массу вещества, содержащуюся в заданном количестве вещества эквивалентов: а) 0,5 моль эквивалентов $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; б) 0,1 моль эквивалентов H_3PO_4 в реакции полного обмена ионов водорода; в) 0,2 моль эквивалентов $Mg(OH)_2$ в реакции полного обмена гидроксид-ионов; г) 0,02 моль эквивалентов $KMnO_4$ в сильнокислой среде.

Решение:

а) $m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = n(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot M(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$;

$m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 0,5 \cdot 191 = 95,5$ (г);

б) $m(H_3PO_4) = n(\frac{1}{3} H_3PO_4) \cdot M(\frac{1}{3} H_3PO_4)$;

$m(H_3PO_4) = 0,1 \cdot \frac{1}{3} \cdot 98 = 3,27$ (г);

$f(H_3PO_4) = \frac{1}{3}$, т.к. в реакции участвуют все три иона водорода;

в) $m(Mg(OH)_2) = n(\frac{1}{2} Mg(OH)_2) \cdot M(\frac{1}{2} Mg(OH)_2)$;

$m(Mg(OH)_2) = 0,2 \cdot 29 = 5,8$ (г);

$f(Mg(OH)_2) = \frac{1}{2}$, т.к. в реакции участвуют два гидроксид-иона;

г) в сильнокислой среде восстановление ионов MnO_4^- происходит по схеме: $MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$, поэтому $f(KMnO_4) = \frac{1}{5}$.

Следовательно, $m(KMnO_4) = n(\frac{1}{5} KMnO_4) \cdot M(\frac{1}{5} KMnO_4)$;

$m(KMnO_4) = 0,02 \cdot 31,6 = 0,632$ (г).

Ответ: а) 95,5 (г); б) 3,27 (г); в) 5,8 (г); г) 0,632 (г).

Задача № 4

В медицинской практике используют гормональный препарат адреналин в виде растворов. Вычислите массовую долю адреналина в растворе, если в 1 мл его раствора содержится 0,001 г (плотность раствора принять равной 1 г/мл).

Решение:

$$\omega_{адр} = \frac{m_{адр} \cdot 100\ \%}{V_{р\text{-}ра} \cdot \rho_{р\text{-}ра}}; \qquad \omega_{адр} = \frac{0,001 \cdot 100}{1 \cdot 1} = 0,1\%.$$

Ответ: $\omega_{адр.} = 0,1\%$.

Задача № 5

Рассчитайте массу кристаллического хлорида натрия, необходимую для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией хлорида натрия 0,8М. Выразите концентрацию полученного раствора через массовую долю и титр. Плотность раствора равна 1,027 г/мл.

Решение:

1) $c(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{M(NaCl) \cdot V_{р\text{-}ра}} \Rightarrow m(NaCl) = c(NaCl) \cdot M(NaCl) \cdot V_{р\text{-}ра}$;

$m(NaCl) = 0,8 \cdot 58,5 \cdot 0,25 = 11,7$ (г).

2) $\omega(\text{NaCl}) = \dfrac{c(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl})}{\rho \cdot 10}$; $\omega(\text{NaCl}) = \dfrac{0{,}8 \cdot 58{,}5}{1{,}027 \cdot 10} = 4{,}56\%$.

3) $T(\text{NaCl}) = \dfrac{m(\text{NaCl})}{V_{\text{р-ра}}}$; $T(\text{NaCl}) = \dfrac{11{,}7}{250} = 0{,}04680$ (г/мл).

Ответ: m(NaCl) = 11,7 г; w(NaCl) = 4,56%; T(NaCl) = 0,04680 г/мл.

Задача № 6

Рассчитайте молярную и моляльную концентрации этанола в растворе, если массовая доля этанола равна 47%. Плотность раствора равна 0,92 г/мл. Чему равны молярные доли спирта и воды в данном растворе?

Решение:

1) $c(C_2H_5OH) = \dfrac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M}$; $c(C_2H_5OH) = \dfrac{47 \cdot 0{,}92 \cdot 10}{46} = 9{,}4$ моль/л;

2) $c_m(C_2H_5OH) = \dfrac{\omega(C_2H_5OH) \cdot 1000}{(100 - \omega(C_2H_5OH)) \cdot M(C_2H_5OH)}$.

$c_m(C_2H_5OH) = \dfrac{47 \cdot 1000}{(100 - 47) \cdot 46} = 19{,}28$ моль/кг.

3) $N(C_2H_5OH) = \dfrac{n(C_2H_5OH)}{n(C_2H_5OH) + n(H_2O)}$; $n(C_2H_5OH) = \dfrac{m(C_2H_5OH)}{M(C_2H_5OH)}$;

$n(H_2O) = \dfrac{m(H_2O)}{M(H_2O)}$.

4) Пусть масса раствора равна 100 г, тогда $m(C_2H_5OH)$ = 47 г; $m(H_2O)$ = 53 г.

5) $n(C_2H_5OH) = \dfrac{47}{46} = 1{,}02$ моль; $n(H_2O) = \dfrac{53}{18} = 2{,}94$ моль.

6) $N(C_2H_5OH) = \dfrac{1{,}02}{1{,}02 + 2{,}94} = 0{,}258$.

7) $N(H_2O) = \dfrac{2{,}94}{1{,}02 + 2{,}94} = 0{,}742$.

Ответ: $c(C_2H_5OH)$ = 9,4 моль/л; $c_m(C_2H_5OH)$ = 19,28 моль/кг;
$N(C_2H_5OH)$ = 0,258; $N(H_2O)$ = 0,742.

Задача № 7

Рассчитайте массу навески декагидрата карбоната натрия, необходимую для приготовления 100,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,05 моль/л.

Решение:

1) Определяем фактор эквивалентности соли:
$f(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = \frac{1}{2}$, т.к. замещается два катиона натрия.

2) Рассчитываем массу соли, используя формулу

$$c_{экв.}(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = \frac{m(соли) \cdot 1000}{M(соли) \cdot f(соли) \cdot V} \Rightarrow$$

$$m(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = \frac{c_{экв.}(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) \cdot M(соли) \cdot f(соли) \cdot V}{1000};$$

$$m(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = \frac{0{,}05 \cdot 286 \cdot \frac{1}{2} \cdot 100}{1000} = 0{,}715 \text{ (г)}.$$

Ответ: $m(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = 0{,}715$ г.

Задача № 8

В 0,5 л воды растворили 50 г H_2SO_4 ($\omega(H_2SO_4) = 100\%$). Плотность полученного раствора = 1,08 г/мл. Рассчитать $P(H_2SO_4)$.

Решение:

$$P(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{V};$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{m(H_2O) + m(H_2SO_4)}{\rho} = \frac{500 \cdot 1{,}0 + 50}{1{,}08} = 509 \text{ мл } (0{,}509 \text{ л}).$$

$$P(H_2SO_4) = \frac{50}{0{,}509} = 98{,}1 \text{ г/л}.$$

Ответ: $P(H_2SO_4) = 98{,}1$ г/л.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента: а) хлорида алюминия в реакции с эквивалентным количеством щелочи; б) аммиака в реакции с серной кислотой; в) хлорида хрома(III) в реакции с пероксидом водорода в щелочной среде. ***Ответ***: а) $M(1/3AlCl_3) = 44{,}45$ г/моль; б) $M(NH_3) = 17$ г/моль; в) $M(1/3CrCl_3) = 52{,}83$ г/моль.
2. Вычислите количество вещества и количество вещества эквивалентов в заданной массе вещества: а) 24,5 г H_2SO_4; б) 0,8 кг $CuSO_4$; в) 1,26 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; г) 11,1 $Ca(OH)_2$. ***Ответ:*** а) $n(H_2SO_4) = 0{,}25$ моль; $n(1/2H_2SO_4) = 0{,}5$ моль; б) $n(CuSO_4) = 5$ моль; $n(1/2CuSO_4) = 10$ моль; в) $n(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 0{,}01$ моль; $n(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 0{,}02$ моль; г) $n(Ca(OH)_2) = 0{,}15$ моль; $n(1/2Ca(OH)_2) = 0{,}3$ моль;
3. При отравлениях цианидами внутривенно вводят 2%-ный раствор нитрита натрия ($\rho = 1{,}011$ г/мл). Рассчитайте молярную концентрацию и титр соли в растворе. ***Ответ***: $c(NaNO_2) = 0{,}2930$ моль/л; $T(NaNO_2) = 0{,}02022$ г/мл.
4. Рассчитайте теоретическую осмолярность 5%-ного раствора глюкозы.
   Ответ: $c_{осм}(C_6H_{12}O_6) = 278$ мосм/л.
5. Рассчитайте массу воды, необходимую для приготовления раствора NaCl, содержащего 1,5 моль NaCl на 1000 г H_2O, если имеется 10 г NaCl.
   Ответ: $m(H_2O) = 114$ г.

6. Рассчитайте массу нитрата натрия, необходимую для приготовления 300 мл 0,2М раствора. ***Ответ*:** $m(NaNO_3)$ = 5,1 г.
7. В какой массе воды надо растворить 25 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, чтобы получить 8%-ный раствор $CuSO_4$. ***Ответ*:** $m(H_2O)$ = 175 г.
8. Плотность 26%-ного раствора KOH равна 1,24 г/мл. Сколько моль KOH содержится в 5 л такого раствора. ***Ответ*:** n(KOH) = 28,7 моль.
9. При гипохромных анемиях вместе с препаратами железа назначают 8,2–8,4%, раствор хлороводородной кислоты (соляной). Разовая доза составляет 2 мл (40 капель), суточная 6 мл (120 капель). Рассчитайте массу HCl, содержащуюся в разовой и суточной дозах (пл. 1,039 г/мл).
   ***Ответ*:** $m_{р.}$ = 0,17 г; $m_{с.}$ = 0,51 г
10. Молярная концентрация катионов цинка, входящих в состав яда кобры (ценное лекарство) равна 0,0769 М. Рассчитайте массовую долю цинка и его массу, содержащуюся в 1-ой капле яда (30 мг). Плотность раствора принять равной 1 г/мл. ***Ответ*:** $\omega(Zn^{2+})$ = 0,5%; $m(Zn^{2+})$ = 0,15 мг.
11. Сколько г Na_2CO_3 содержится в 500 мл 0,25 н. раствора? Чему равен титр Na_2CO_3 в таком растворе?
    ***Ответ*:** $m(Na_2CO_3)$ = 6,625 г; $T(Na_2CO_3)$ = 0,01325 г/мл.
12. Какую массу сахарозы необходимо взять для приготовления 200 г раствора, в котором моляльная концентрация сахарозы равна 0,05 моль/кг? Чему равны молярные доли сахарозы и воды в таком растворе?
    ***Ответ*:** $m(C_{12}H_{22}O_{11})$=3,36 г; $N(C_{12}H_{22}O_{11})=9 \cdot 10^{-4}$; $N(H_2O)$= 0,9991.
13. Рассчитайте массу навески декагидрата тетрабората натрия ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), необходимую для приготовления 100,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,05 моль/л. ***Ответ*:** 0,955 г.
14. Чему равна молярная концентрация эквивалента серной кислоты в растворе, если массовая доля ее в растворе равна 11,26%.
    ***Ответ*:** $c(1/2H_2SO_4)$ = 2,47 моль/л.
15. Показаниями к применению хлорида калия являются гипокалиемия, интоксикация наперстянкой, аритмия различного происхождения. Вычислите молярную, моляльную концентрации и мольные доли хлорида калия и воды в растворе, содержащем 245,7 г соли в 1000 г воды (ρ = 1,131 г/мл).
    ***Ответ*:** c(KCl)=2,99 моль/л; c_m=3,29 моль/кг; N(KCl)=0,056; $N(H_2O)$=0,944.
16. Содержание ионов Cu^{2+} составляет в плазме крови 85–134 мкг%. Вычислите молярную концентрацию ионов Cu^{2+} в плазме крови, если $\rho_{крови}$ = 1,03 г/мл. ***Ответ:*** $c(Cu^{2+}) = (13{,}4–21{,}1) \cdot 10^{-6}$ моль/л.
17. В медицине применяются 5–10%-ные спиртовые растворы йода для обработки ран, ссадин, операционного поля. Какой объем 5%-ного спиртового раствора йода можно приготовить из 10 г кристаллического йода? Плотность раствора 0,950 г/мл. ***Ответ*:** V = 211 мл.
18. Хлор используется для обеззараживания воды. Рассчитайте, какая масса хлора потребуется для хлорирования 500 г воды, если при хлорировании расходуется 0,002 мг хлора на 1 л воды. Объясните химико-биологическую сущность хлорирования. ***Ответ:*** $m(Cl_2)$ = 0,001 г.

19. Для расширения зрачка в офтальмологии применяют 1%-ный раствор сульфата атропина. Закапывают этот раствор по 1 капле. Сколько г сульфата атропина содержится в 5 мл (во флаконе) 1%-ного раствора, в 1 капле (разовая доза), если $\rho_{р\text{-}ра}$ = 1 г/мл, а в 1 мл содержится 20 капель.
Ответ: 0,05 г, 0,0005 г.
20. Фермент трипсин используют ингаляционно. Этот препарат выпускают в ампулах по 0,01 г. Для ингаляций содержимое ампулы надо растворить в 3 мл изотонического раствора хлорида натрия. Чему равна массо-объемная концентрация трипсина в полученном растворе?
Ответ: 0,33 г/100 мл раствора.
21. Сосудосуживающим действием обладает гидрохлорид адреналина. Его терапевтическая доза составляет 0,5 мл 0,1%-ного раствора. Рассчитайте массу (г) адреналина, содержащуюся в этом растворе ($\rho_{раствора}$ = 1 г/мл).
Ответ: 0,0005 г.
22. При актиномикозе легких назначают по 1 ст. ложке 10-20% раствор иодида калия 4 раза в день. Рассчитайте массу иодида калия, содержащую в разовой и дневной дозах, а также молярную концентрацию его в растворе, если плотность раствора равна 1,103 г/мл и 1,198 г/мл соответственно, объем раствора в 1 ст. ложке равен 10,0 мл. ***Ответ:*** 1,103 г и 4,4012 г; 2,396 г и 9,584 г; 0,6645 моль/л и 1,4434 моль/л.
23. При гипохромной железодефицитной анемии различной этиологии назначают фербитол. В 1 мл фербитола содержится 50 мг железа. Курс лечения 15-30 инъекций по 2 мл. Рассчитайте массу железа, которую получит больной в одноразовой дозе и после окончания курса. ***Ответ:*** 0,1 г; 1,5-3,0 г.
24. При гипохромной железодефицитной анемии различной этиологии назначают жектофер. В 1 ампуле (2 мл) содержится 0,65 г жектофера, что соответствует 0,1 г железа. Препарат вводят из расчета 1,5 мг железа на 1 кг массы больного. В каком объеме препарата будет содержаться дневная доза железа для больного массой 98 кг. ***Ответ:*** 2,85 мл.

Тема 2. Техника лабораторных работ

2.1. Химическая посуда

Для работы в химической лаборатории используют специальную химическую посуду, которая имеет определенное назначение:

- посуда для хранения веществ;
- посуда для проведения опытов;
- мерная посуда;
- фарфоровая посуда.

Химическую посуду производят из стекла, кварца, платины, серебра и других материалов.

Стекло по своему составу бывает различным, не всякое стекло пригодно для химических работ. Лучшим сортом является жаростойкое стекло, отли-

чающееся сравнительно малым коэффициентом расширения, высокой температурой размягчения и большой химической устойчивостью. Наиболее сильно разрушают стекло щелочные растворы; кислые растворы (кроме содержащих плавиковую кислоту) действуют на него даже слабее, чем чистая вода. Термостойкая посуда имеет мутный или закрашенный значок (круг, прямоугольник) на своей поверхности.

Фарфоровая посуда (рис.1) – тигли, выпаривательные чашки, стаканы и пр. – выдерживает сравнительно высокую температуру. Фарфор устойчив к действию щелочей и других реактивов. Фарфоровая посуда имеет ряд преимуществ перед стеклянной: она более прочная, не боится сильного нагревания, в нее можно наливать горячие жидкости. Недостатком посуды из фарфора является то, что она непрозрачная и тяжелая.

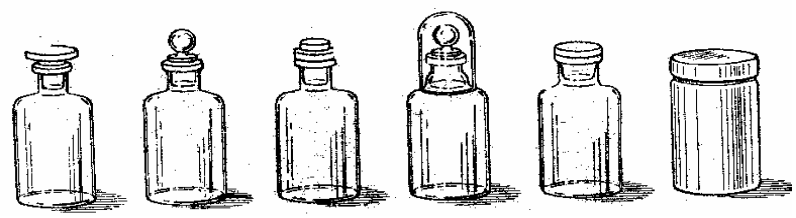
Рис. 1. Фарфоровая посуда

Кварц. Во многих случаях вместо стеклянной посуды применяют посуду из плавленого кварца. Она чрезвычайно устойчива к резким изменениям температуры. Едкие щелочи, и даже карбонаты щелочных металлов разрушают кварцевое стекло, кислоты же на него не действуют (кроме плавиковой и отчасти фосфорной). Изделия из плавленого кварца бывают прозрачные подобно стеклу и полупрозрачные.

Платина. Вследствие очень малой химической активности и высокой температуры плавления платина является ценным материалом для изготовления тиглей, чашек, электродов и т.д. Однако, несмотря на большую устойчивость платины, хлор, бром, царская водка, едкие щелочи ее разрушают. Платина образует сплавы со свинцом, сурьмой, мышьяком, оловом, серебром, висмутом, золотом и др. Соединения указанных элементов в платиновой посуде нагревать нельзя. Платина соединяется с углеродом, кремнием и фосфором, причем становится хрупкой и быстро ломается. Поэтому платиновую посуду нельзя нагревать на светящемся (коптящем) пламени газовой горелки; нагревание ее следует вести так, чтобы внутренний синий конус пламени, содержащий углеводороды, не касался дна сосуда.

Наибольшее значение при работах по химическому анализу имеет стеклянная посуда.

Посуда для хранения веществ называется банками и склянками для реактивов (рис 2). Они чаще всего изготавливаются из стекла и имеют толстые стенки. В этой посуде нельзя растворять вещества и проводить химические опыты. Склянки закрывают притертыми (т.е. со шлифованной поверхностью) стеклянными пробками (рис.2 а, б), резиновыми и корковыми пробками (рис. 2 в). Для хранения сильно летучих веществ притертую пробку закрывают стеклянным колпачком (рис. 2 г). Склянки нужны для хранения растворов и жидких веществ. Банки отличаются от склянок широким горлом (рис. 2 д, е). В них хранят сухие реактивы.



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. 2. Склянки и банки: а, б – склянки с притертыми пробками; в – склянка с резиновой пробкой; г – склянка для хранения летучих веществ; д, е – реактивные банки

Для хранения растворов и твердых сыпучих веществ, которые используются при проведении лабораторных и практических работ, используются стеклянные и пластмассовые склянки меньшего объема с завинчивающимися крышками (рис 3.)

а *б* *в*

Рис. 3. Склянки для лабораторных опытов: а, б – пластмассовые; в – стеклянные

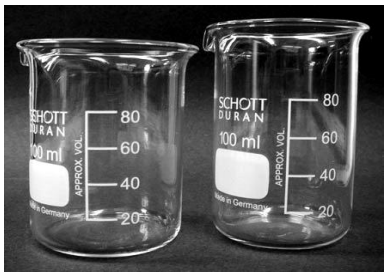
Посуда для проведения опытов сделана из тонкого химического стекла. Это пробирки, колбы, химические стаканы. Большинство опытов лабораторных и практических работ проводится в **пробирках** (рис. 4).

а *б*

Рис. 4. Химические пробирки: *а* – простая; *б* – градуированная коническая

В некоторых случаях для проведения опытов потребуется посуда большего объема, чем пробирка. Ее можно заменить химическим стаканом (рис. 5). **Химические стаканы** различаются по размерам, по форме и по материалу изготовления (стекло, фарфор, пластмасса). Стаканы бывают трех видов: с носиком, без носика, калиброванные. Обычно стаканы используются для приготовления растворов, собирания фильтрата и в качестве приемников продуктов реакции в разнообразных приборах и установках. Если на стакане есть деления, то его можно использовать для измерения объема жидкостей (так называемый мерный стакан). Химические стаканы нельзя нагревать в открытом пламени (кроме стаканов, на которых есть метка ▭, которая означает, что посуда изго-

товлена из огнеупорного стекла). Их нагревают на асбестированных сетках или керамических прокладках.

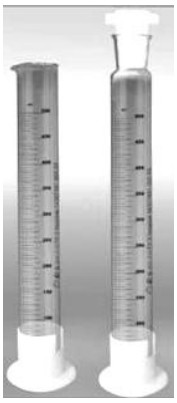


а *б* *в*

Рис. 5. Химические стаканы: *а* – пластмассовый с носиком; *б* – стеклянный с носиком, мерный; *в* – стеклянный с носиком, конический, мерный.

Мерной называют посуду, применяемую для точного измерения объема жидкости. К мерной посуде относят мерные цилиндры, мензурки, мерные колбы, пипетки, бюретки (рис.6).

Мерные цилиндры – сосуды цилиндрической формы с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающие объем в миллилитрах (рис. 9). **Мензурки** – сосуды конической формы, на стенках которых также имеются деления (рис. 10). Минимальное (не всегда нулевое) значение шкалы находится внизу. Мерные цилиндры и мензурки бывают самой разнообразной емкости: от 10 мл и до 1 л и более. Их изготавливают из толстого стекла или пластмассы. Цилиндры могут иметь стеклянное основание или пластмассовое, которое хранится отдельно от цилиндра и надевается на него снизу на время работы с ним. Горловина цилиндра может быть с носиком, со шлифом. Мерные цилиндры и мензурки предназначены только для измерения определенного объема наливаемой в них или выливаемой жидкости.



а *б*

Рис. 6. Мерные цилиндры: *а* – с пластмассовым основанием; *б* – со стеклянным основанием; *в* – с носиком и со шлифом

в

Рис. 7. Мензурки

Проводить химические реакции и готовить растворы в мерных цилиндрах и мензурках нельзя! Для того чтобы правильно измерить объем жидкости с помощью цилиндра или мензурки, нужно помнить следующие правила:

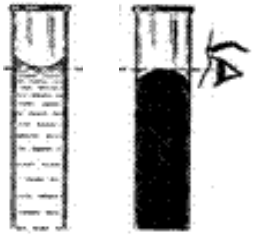


Рис. 8. Положение глаз исследователя во время измерения объема жидкости

- цилиндр или мензурка должны стоять ровно на столе;
- при оценке объема глаза исследователя должны располагаться на одной горизонтальной линии с уровнем жидкости в цилиндре или мензурке (рис. 8);
- т.к. поверхность жидкости в цилиндре имеет форму широкой вогнутой полоски (*мениск*), то значение объема отмечается по нижнему уровню мениска, если раствор прозрачен и неокрашен, и по верхнему – если раствор непрозрачен и окрашен (рис. 8).

Мерные колбы – это округлые плоскодонные сосуды с длинным узким горлом, имеющим калибровочную метку (рис. 9). Мерные колбы предназначены для измерения объема, приготовления растворов, для разбавления анализируемых проб, для растворения точных навесок твердого вещества в определенном объеме или для смешения определенных объемов различных жидкостей. Мерные колбы различаются по объему: 25, 50, 100, 200, 250, 500 и 1000 мл. На стенках мерных колб указывается объем, который соответствует объему жидкости (при 20°С), если колба наполнена так, что нижний уровень мениска жидкости касается метки на узком горлышке колбы. Мерную колбу нужно держать только за горлышко; нельзя держать за шар, так как это вызывает нагревание колбы с жидкостью и изменение ее объема. Также мерные колбы нельзя нагревать, т.к. это вызывает деформацию стекла.

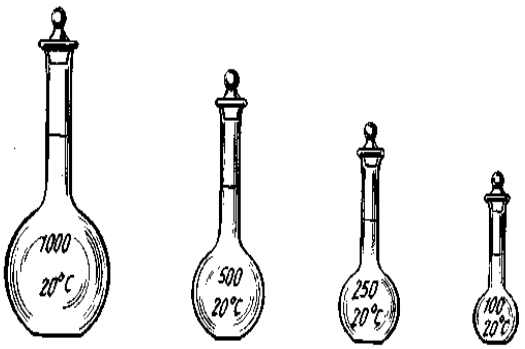


Рис. 9. Мерные колбы

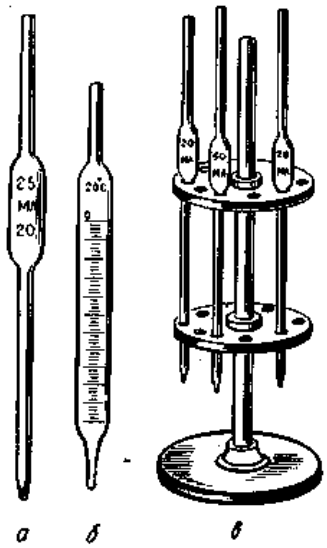


Рис. 10. Пипетки

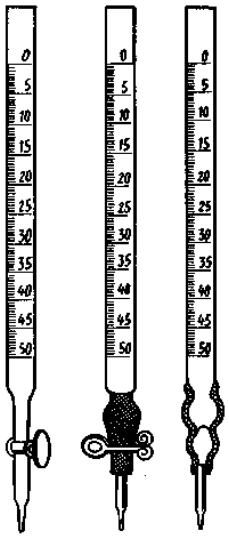


Рис.11. Бюретки

Пипетки – это узкие трубки с калибровочными метками и оттянутым концом (рис. 10). Пипетки предназначены для отмеривания небольших объемов растворов и переноса их из одного сосуда в другой. Пипетки, снабженные одной меткой, рассчитаны на измерение одного определенного объема (рис. 10, а). Пипетки, имеющие деления по всей длине, называются градуированны-

ми и позволяют измерять разные объемы в пределах максимальной вместимости (рис. 10, б). Максимальный объем, который можно измерить с помощью таких пипеток, указывается заводом изготовителем в верхней или средней части пипеток: 1, 5,10, 15, 20, 25, 50,100 мл.

Микропипетки – это пипетки вместимостью менее 1 мл. С их помощью можно отбирать объемы, измеряемые десятыми и сотыми долями миллилитра.

Бюретки – узкие градуированные стеклянные трубки, которые снабжены краном или резиновой трубкой с зажимом (рис.11). Бюретки предназначены для измерения объема выливаемого раствора. Кран позволяет выливать раствор отдельными каплями. Основное назначение бюреток – добавление одного раствора к другому отдельными порциями с одновременным измерением вылитого объема.

Другие виды посуды

В химической лаборатории при проведении некоторых операций используют различные **воронки** (рис. 12). Воронки различаются по размерам, по форме, по материалу изготовления (стекло, фарфор, пластмасса) и по назначению.

а

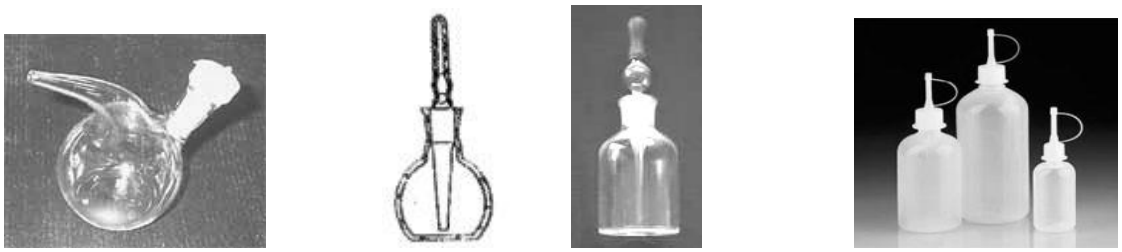
б

Рис. 12. Воронки: *а* – коническая стеклянная, *б* – коническая пластмассовая

Бюкс – стаканчик для взвешивания веществ нестойких на воздухе (негашеная известь, кристаллогидраты и др.) (рис. 13). Бюксы также можно использовать для хранения веществ во время лабораторных работ. Бюкс имеет пришлифованную стеклянную крышку.

Рис. 13. Бюкс

Капельницы – сосуды для жидкостей, расходуемых по каплям (рис. 14). Они могут быть выполнены как из стекла, так и из пластмассы. Одни капельницы снабжены стеклянной пробкой и желобком, через который жидкость может вытекает по каплям. В пробку других капельниц вставлена маленькая пипетка. В третьих роль пипетки выполняет крышка, завинчивающаяся на пластмассовом сосуде капельницы.



а *б* *в*

Рис. 14. Капельницы: *а* - с носиком; *б* - с пипеткой; *в* - пластмассовая с крышкой-пипеткой

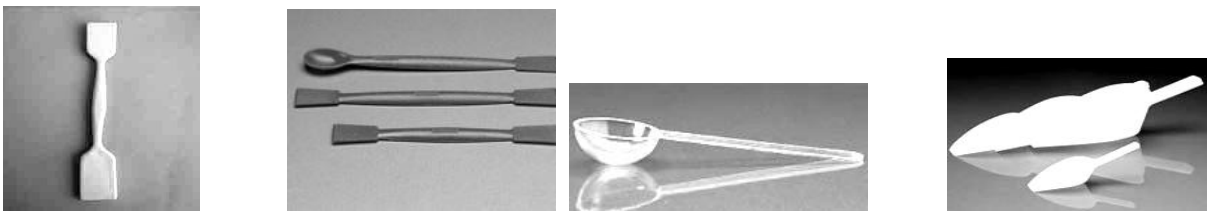
Посуда специального назначения, которая используется для одной какой-либо цели, например, аппарат Киппа, ареометр и др.

Для проведения химического эксперимента одной посуды недостаточно. Нужны **различные приспособления**, которые помогут брать твердые и жидкие вещества для опытов, держать пробирки и колбы при нагревании, закреплять приборы на время выполнения в них химических опытов.

Штативы для пробирок служат для размещения в нем пробирок для проведения химических опытов (рис. 15). Штативы могут отличаться по внешнему виду и по материалу, из которого они изготовлены.

Рис.15. Штативы для пробирок

Шпатели и ложечки применяют в химических лабораториях для отбора проб твердых сыпучих веществ (рис. 16). Они могут быть фарфоровыми, стеклянными, металлическими, пластмассовыми.



а *б* *в* *г*

Рис.16. Шпатели и ложечки: *а* - фарфоровый шпатель; *б* - пластмассовые шпатели; *в* - пластмассовая ложечка; *г* - пластмассовые совочки

Лабораторный штатив предназначен для укрепления приборов при выполнении опытов (рис. 17).

Штатив состоит из чугунной подставки, в которую ввинчен металлический стержень. На стержне с помощью зажимов (или муфт) укрепляют лапки или кольцо. Зажим (или муфту) можно передвигать по стержню вверх и вниз, а также вращать вокруг него. Для этого нужно ослабить тот винт, которым за-

жим крепиться к стержню. С помощью другого винта на зажиме укрепляют кольцо или лапку. Лапки бывают разнообразной формы и величины (рис. 18). Внутренняя часть губ лапок обычно покрыта пробковой прослойкой. Если ее нет, то на губы лапки натягивают куски резиновой трубки, чтобы при зажимании не раздавить стекла.

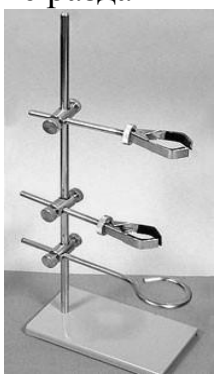


Рис. 17. Лабораторный штатив

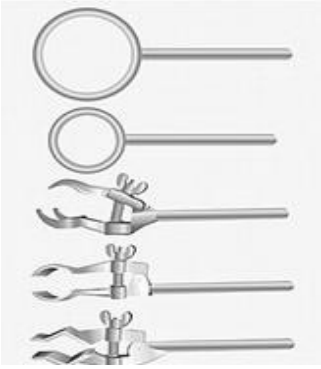


Рис. 18. Виды лапок и колец

2.2. Мытье химической посуды

Посуда, применяемая для химического анализа, должна быть совершенно чистой. Удалять загрязнения со стенок посуды можно различными методами: механическими, химическими или комбинируя их. К механическим способам можно отнести мытье посуды теплой водой с помощью щеток (ершей) или мытье паром.

Физико-химические методы заключаются в удалении загрязнений с помощью органических растворителей (бензин, ацетон, спирты и др.), поверхностно-активных моющих средств или фосфата натрия.

Химические методы – мытье посуды хромовой смесью, раствором перманганата калия, смесью соляной кислоты и пероксида водорода, концентрированными растворами щелочи или серной кислоты.

Стеклянную посуду считают чистой, если вода не образует отдельных капель на стенках, а стекает равномерной пленкой.

2.3. Классификация и приготовление реактивов

В количественном анализе следует применять наиболее чистые реактивы.

Квалификация	Обозначение	Содержание основного вещества в %
Технический	т.	–
Чистый	ч.	Не менее 99,00
Чистый для анализа	ч.д.а.	Не менее 99,90
Химически чистый	х.ч.	Более 99,95
Особо чистый	ос.ч.	Более 99,9998

Допустимое содержание примесей устанавливается ГОСТом и указывается на этикетке (рис. 19).

Рис.19. Химический реактив в упаковке

Правила приготовления и хранения реактивов

1. Необходимая посуда должна быть тщательно вымыта (при выливании из нее воды на внутренних стенках не остается капель).
2. Все растворы следует готовить на дистиллированной воде, а при определении микропримесей и при работе с особо чистыми веществами – бидистиллированной воде (двойная перегонка).
3. Твердые вещества следует измельчать.
4. Готовить растворы с использованием горячей воды не рекомендуется, хотя легкое подогревание и допускается для ускорения растворения твердых веществ, если при этом сохраняется стабильность компонентов.
5. Растворы веществ, легко окисляющихся кислородом воздуха, следует готовить в инертной атмосфере.
6. Растворы солей, склонных к гидролизу, готовят в заранее охлажденной воде с подщелачиванием (если гидролиз по аниону) или подкислением (если гидролиз по катиону).
7. Растворы хранят в склянках с пробкой и четкой этикеткой с указанием названия реактива, его формулы, марки, концентрации и даты приготовления.
8. Растворы веществ, разлагающихся на свету, хранят в темных или желтых склянках.
9. Растворы аммиака и щелочей не рекомендуется хранить в стеклянной посуде.
10. Нельзя класть пробки, закрывающие раствор, прямо на стол.
11. Отлитый из склянки реактив нельзя возвращать обратно в склянку.

2.4. Техника работы с мерной посудой

2.4.1. Техника работы с мерной колбой

Мерные колбы предназначены для измерения объема, приготовления стандартных растворов, а также для разбавления анализируемых проб.

Раствор, находящийся в колбе, доводят до метки в несколько приемов:

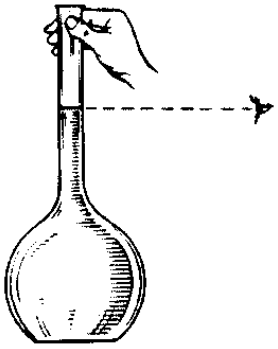


Рис. 20. Измерение объема раствора мерной колбой

а) наливают растворитель до 1/3 или 1/2 вместимости колбы и, не закрывая пробкой, кругообразными движениями перемешивают содержимое колбы;
б) затем осторожно приливают тонкой струйкой растворитель из промывалки, немного не доводя до метки;
в) последние порции растворителя приливают из капельницы или промывалки до тех пор, пока вогнутый мениск своей нижней частью не сольется с линией метки.

При оценке объема глаза исследователя должны располагаться на одной горизонтали с мениском жидкости (рис. 20) При заполнении колбы раствором до метки объем раствора соответствует указанной вместимости колбы при 20°С.

2.4.2. Техника работы с пипеткой

Работа с пипеткой включает следующие этапы:

1. Чисто вымытую пипетку дважды ополаскивают небольшими порциями раствора, точный объем которого отбирают для анализа. Для этого в пипетку с помощью резиновой «груши» набирают раствор до тех пор, пока уровень жидкости не поднимется до расширенной части пипетки. Затем закрывают верхний конец пипетки указательным пальцем, вынимают пипетку из колбы, придают ей горизонтальное положение (рис. 21, а), и, вращая пипетку, смачивают внутреннюю поверхность ее выше метки, раствор сливают в стакан для слива через нижний конец пипетки.

2. Отбирают аликвотную долю раствора.

Аликвотная доля (аликвота) – это точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа. Как правило, отбирается пипеткой, и ее объем обычно обозначается символом $V_п$. Для отбора аликвоты раствора применяют те же приемы, что и в пункте 1, только раствор всасывают до уровня, превышающего метку (рис. 21, б). Закрывают верхний конец пипетки указательным пальцем, вынимают ее из раствора (рис. 21, в). Левой рукой берут мерную колбу с раствором и держат ее в слегка наклонном положении, а правой рукой приставляют нижний конец пипетки к внутренней стенке колбы. Слегка приоткрывают указательный палец и дают возможность раствору плавно стечь до тех пор, пока нижний край мениска не будет на уровне метки (рис. 21, г), затем быстро прижимают палец и переносят раствор в другую химическую посуду.

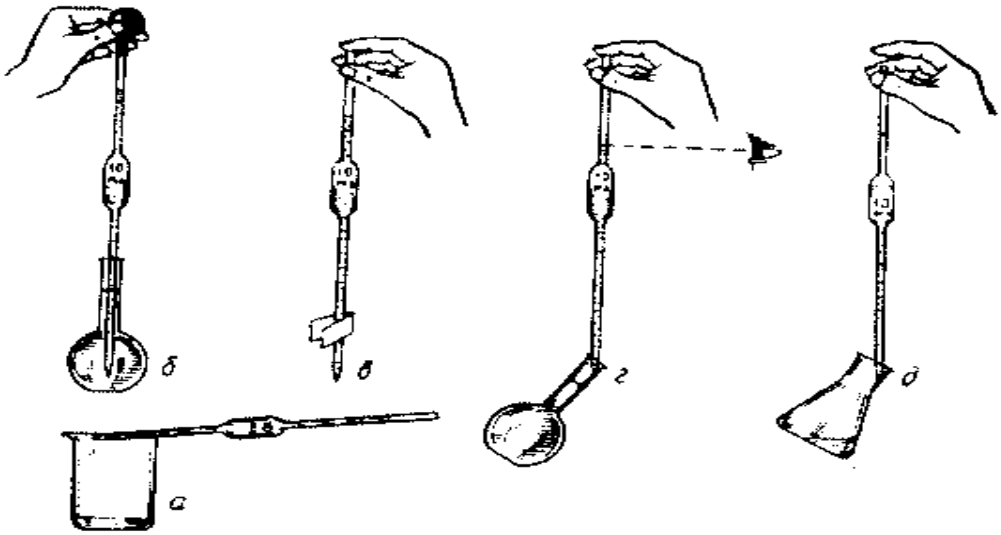


Рис. 21. Приемы работы с пипеткой

3. Пипетку держат вертикально правой рукой, прикасаясь нижним концом ее к стенке колбы, открывают верхний конец пипетки (рис. 21, д) и дают возможность раствору вытечь. ***Обратите внимание***, что объем пипетки рассчитан на свободное вытекание жидкости, поэтому нельзя выдувать или стряхивать небольшую часть раствора, которая остается в пипетке. Для удаления оставшегося раствора в кончике пипетки, им прикасаются к стенке сосуда и ждут несколько секунд. По окончании работы пипетку ополаскивают несколько раз водопроводной водой, а затем – дистиллированной и ставят в штатив.

2.4.3. Техника работы с бюреткой

Бюретки градуированы по длине на миллилитры и их десятые доли; сотые доли миллилитра отсчитывают на глаз, используя специальный экран (рис 22.). Результат измерения объема записывают с точностью до сотых долей миллилитра: 24,43 мл – верно, а 24,4 мл – не верно. Значение объема отмечается по нижнему уровню мениска, если раствор прозрачен, и по верхнему – если раствор непрозрачен (например, раствор $KMnO_4$), глаз исследователя при этом должен находится на уровне мениска (рис. 22)

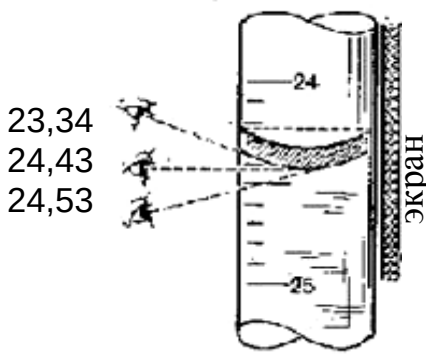


Рис. 22. Отсчет по бюретке

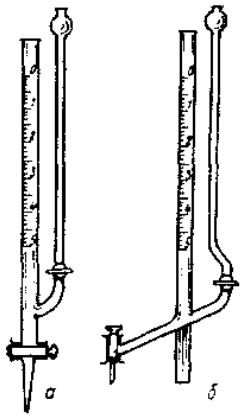


Рис. 23. Микробюретки:
а) с прямым краном; б) с боковым краном

Для измерения небольших объемов – от 5 мл до десятых долей миллилитра – используют микробюретки (рис. 23).

Работа с бюреткой включает этапы:

1. Перед началом работы бюретку тщательно промывают и укрепляют вертикально в штативе (рис. 24, а).

Из хорошо вымытой бюретки (как и другой химической посуды) жидкость должна стекать, не оставляя капель на внутренней поверхности.

2. Дважды ополаскивают бюретку небольшой порцией раствора, который в ней будет находиться, сливая его в стакан для слива. Затем, через верхнюю ее часть наливают раствор, чтобы его уровень был выше нулевой метки.

3. Удаляют пузырьки воздуха из нижнего оттянутого конца бюретки. Для этого его сгибают кверху под углом ~ 45° и выпускают жидкость до тех пор, пока весь воздух не будет удален (рис. 24, б, в). (Из микробюретки воздух отсасывают с помощью груши).

4. Устанавливают уровень жидкости в бюретке на нулевое деление (рис. 24 г).

5. Для титрования опускают оттянутый конец бюретки в коническую колбу с анализируемым раствором так, чтобы он был направлен в центр колбы и почти весь находился в горле колбы по высоте (рис. 24 д)

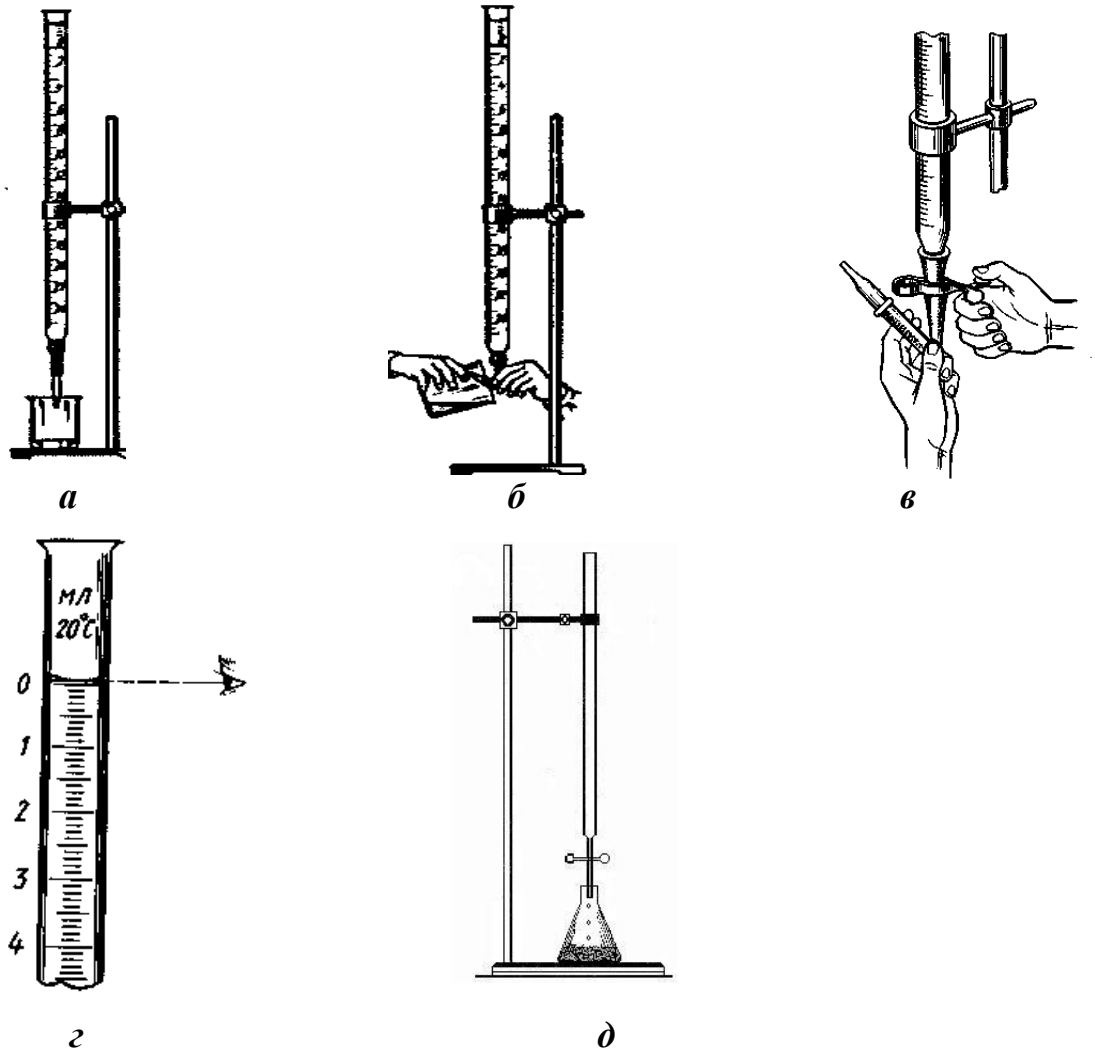


Рис. 24. Приемы работы с бюреткой

6. Проводят титрование, для чего, нажимая левой рукой на резиновую трубку сбоку от шарика, сливают жидкость из бюретки в колбу, вращая ее кругообразными движениями правой рукой. Сначала раствор из бюретки (титрант) сливают тонкой струйкой, а когда окраска индикатора в месте падения капель титранта начинает изменяться, раствор приливают по каплям.

Обратите внимание! Капли раствора из бюретки не должны оставаться на стенках колбы, а попадать непосредственно в раствор. Титрование прекращают, когда наступает резкое изменение окраски индикатора от добавления одной капли титранта, и сразу же записывают объем израсходованного раствора.

7. Титрование повторяют не менее трех раз, каждый раз, устанавливая уровень жидкости в бюретке на нулевое деление. Для расчета берется средний результат.

8. После окончания работы раствор из бюретки сливают, бюретку промывают несколько раз дистиллированной водой.

2.5. Ареометр. Техника работы с ареометром

Ареометр – прибор для измерения плотности жидкостей, принцип работы которого основан на законе Архимеда. Считается, что ареометр изобрела **Гипа́тия (Ипа́тия) Александри́йская** (др. греч. 370(?)-415) – женщина-ученый греческого происхождения, философ, математик, астроном).

Ареометр (денсиметр) – это стеклянная трубка, расширяющаяся внизу и имеющая на конце стеклянный резервуар, заполненный дробью или специальной массой (рис. 25). В верхней узкой части ареометра имеется шкала с делениями. Чем меньше относительная плотность жидкости, тем глубже погружается в нее ареометр. Поэтому, наименьшее значение относительной плотности нанесено вверху, а наибольшее внизу.

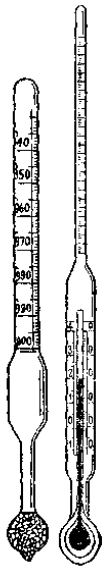


Рис. 25. Ареометры положение

Рис. 26. Правильное ареометра при измерении

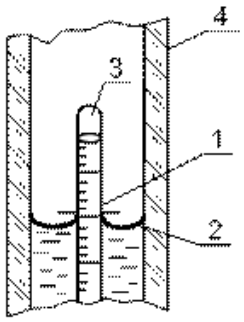


Рис. 27. Снятие показаний по ареометру: *1* - верхний край мениска; *2* - нижний край мениска; *3* - трубка ареометра; *4* - стенка цилиндра

Например, у ареометров для жидкостей с относительной плотностью меньше единицы внизу стоит значение 1,000, выше 0,990 и еще выше 0,980 и т.д.

Если температура раствора не соответствует 20°С, то необходимо вводить температурную поправку к плотности (см. приложение 3).

Для определения относительной плотности жидкости ее наливают в стеклянный цилиндр, размер которого должен соответствовать размеру ареометра.

Внимание! Наливать жидкость в цилиндр до краев не следует, так как при погружении ареометра она может перелиться через край, что опасно при измерении плотности концентрированных растворов кислот, щелочей и др.

Погружать ареометр в жидкость следует ***осторожно***, не выпуская его из рук до тех пор, пока не станет очевидным, что он плавает. Тогда руку осторожно отпускают, ареометр принимает нужное положение. Ареометр должен находится в центре цилиндра и ни в коем случае не касаться дна и стенок или быть к ним очень близко, так как его положение в цилиндре отражается на точности показаний (рис. 26). Отсчет проводят по делениям шкалы ареометра, не забывая, что читать ее необходимо сверху вниз. Деление, против которого установился верхний мениск жидкости, характеризует величину плотности (рис. 27).

После измерения плотности, ареометр обмывают водой (если определялась плотность водных растворов), вытирают салфеткой и убирают в специальный футляр.

Тема 3. Приготовление растворов заданной концентрации

В биохимической, лабораторной, аналитической, санитарно-гигиенической, фармацевтической практике, исследователю, врачу, фармацевту приходится готовить различные растворы.

Для правильного приготовления растворов заданной концентрации необходимо владеть определенными знаниями и умениями.

Основной операцией в приготовлении растворов является измерение объема раствора, выполненное с помощью измерительной посуды определенной вместимости.

Существует 3 способа приготовления растворов заданных концентраций:

1. Из навески твердого вещества.
2. Разбавлением более концентрированного раствора.
3. Из фиксанала.

3.1 Приготовление раствора из навески твердого вещества

Алгоритм действий:

1. Рассчитать массу (г) вещества выбрав необходимую формулу:

$m(X) = c(X) \cdot M(X) \cdot V_{р\text{-}ра}(л)$; $m(X) = c_{экв.}(X) \cdot M_{экв.}(X) \cdot V_{р\text{-}ра}(л)$;

$m(X) = T(X) \cdot V_{р\text{-}ра}$).

2. Поместить навеску на предварительно взвешенное часовое стекло или в маленький химический стаканчик и взвесить на аналитических или технохимических весах в зависимости от классификации реактива и назначения раствора, который требуется приготовить. По разнице между массой стекла с навеской и массой стекла вычислить массу навески.
3. Количественно без потерь, с помощью воронки и промывалки, перенести навеску в мерную колбу. Остатки вещества со стекла и воронки осторожно смывают дистиллированной водой в эту же мерную колбу.
4. Растворить вещество в дистиллированной воде, добавленной до 1/3–1/2 объема колбы. Содержимое колбы тщательное перемешать вращательными движениями до полного растворения навески.
5. Довести объем раствора до калибровочной метки, закрыть пробкой и тщательно перемешать, перевертывая колбу горлышком вниз не менее 8 раз.
6. Зная точную массу навески, вычислить концентрацию вещества в приготовленном растворе, соблюдая правила записи. При вычислении молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента результат должен содержать четыре десятичных знака, а титра – пять.

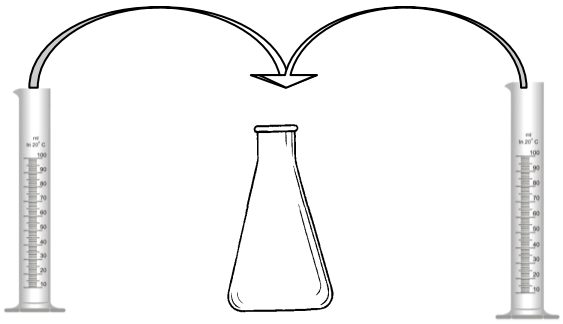
3.2 Приготовление растворов методом разбавления концентрированных растворов

Алгоритм действий:

1. Определить с помощью ареометра (денсиметра) плотность исходного (концентрированного) раствора.
2. Определить молярную концентрацию или массовую долю вещества, используя таблицы зависимости плотности раствора от концентрации вещества в растворе (см. справочник по аналитической химии).
3. В зависимости от способа выражения концентрации раствора, который нужно приготовить, рассчитать объем концентрированного раствора (V_1), необходимый для приготовления нужного объема раствора заданной концентрации, возможно по одной из формул:

$$V_1 = \frac{T_2 \cdot V_2 \cdot 100}{\omega_1 \cdot \rho_1}; \quad V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1}; V_1 = \frac{c_{\text{экв } 2} \cdot V_2}{c_{\text{экв } 1}}; \quad V_1 = \frac{\omega_2 \cdot V_2 \cdot \rho_2}{\omega_1 \cdot \rho_1}$$

4. При приготовлении раствора с заданной массовой долей для расчета объема воды $V(H_2O)$, необходимо предварительно определить массу воды, используя формулы: $m(H_2O) = V_2 \cdot \rho_2 - V_1 \cdot \rho_1$; $V(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{\rho(H_2O)}$.
5. Для приготовления раствора с заданной массовой долей:
   с помощью цилиндров отмерить объем воды и рассчитанный объем исходного (концентрированного) раствора;
   слить из цилиндров отмеренные воду и концентрированный раствор в немерную (коническую) колбу; раствор перемешать



Вода ***Концентрированный раствор***

6. Для приготовления раствора с заданными молярной концентрацией, молярной концентрацией эквивалента и титром необходимо:

   а) с помощью цилиндра отмерить рассчитанный объем концентрированного раствора (см.п. 3) и перенести его в мерную колбу необходимого объема;

   б) добавить дистиллированную воду из промывалки немного ниже метки на колбе, а затем с помощью капельницы довести объем раствора до метки колбы;

   в) закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать приготовленный раствор.

Конц. раствор ***Приготовленный раствор***

3.3. Приготовление растворов из фиксаналов

Наиболее удобным способом получения растворов требуемых концентраций является приготовление их из фиксаналов.

Фиксанал (стандарт-титр, первичный раствор) – запаянная ампула, содержащая точное количество химически чистого вещества, взятого или в виде навески, или в виде его раствора, и предназначен для быстрого приготовления раствора с заранее известной концентрацией.

Обычно фиксанал содержит 0,1 моль эквивалентов вещества. Заводы выпускают в таких ампулах различные рабочие вещества, как в виде растворов (например, H_2SO_4, HCl, NaOH, KOH, I_2 и др.), так и в кристаллическом виде (например, $KMnO_4$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и др.).

Алгоритм действия:

1. Выбрать мерную колбу нужной вместимости.

По формулам $c(\mathrm{X}) = \dfrac{n(\mathrm{X})}{V_{\text{р-ра}}}$ или $c(\frac{1}{z}\mathrm{X}) = \dfrac{n(\frac{1}{z}\mathrm{X})}{V_{\text{р-ра}}}$ рассчитать вместимость мерной колбы, исходя из значения концентрации заданного раствора и количества вещества в фиксанале.

2. С помощью бойка и воронки, вставленной в мерную колбу, количественно перенести содержимое фиксанала в колбу: для чего разбить на воронке ампулу (рис. 27), смыть ее содержимое дистиллированной водой из промывалки в колбу, тщательно обмыть ампулу и воронку. Наполнить колбу растворителем не более, чем на половину, чтобы можно было интенсивно перемешивать жидкость.

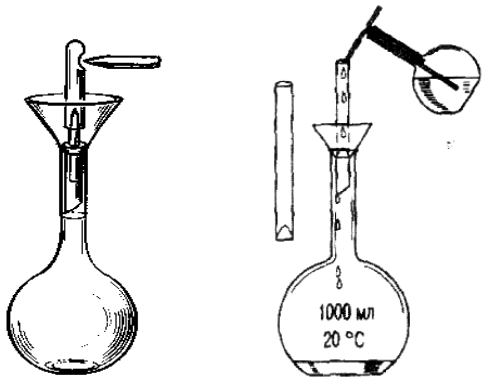


Рис. 28. Приготовление раствора из фиксанала

3. Вынуть воронку с остатками ампулы, долить в мерную колбу дистиллированную воду до метки, закрыть пробкой.
4. Перемешать раствор, переворачивая несколько раз (не менее 8) колбу горлышком вниз и обратно. Раствор перемешивается всплывающим пузырьком воздуха.

Обобщенная схема процесса приготовления растворов заданной концентрации представлена на рис. 29.

Обучающие задачи

Задача № 1

Рассчитайте массу кристаллического хлорида натрия, которая необходима для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией хлорида натрия 0,8М. Выразите концентрацию приготовленного раствора через массовую долю и титр, если известно, что его плотность равна 1,027 г/мл.

Решение:

1) Из уравнения $c(\mathrm{NaCl}) = \dfrac{m(\mathrm{NaCl})}{M(\mathrm{NaCl}) \cdot V}$, находим массу соли:

$m(\mathrm{NaCl}) = c(\mathrm{NaCl}) \cdot M(\mathrm{NaCl}) \cdot V$; $m(\mathrm{NaCl}) = 0{,}8 \cdot 58{,}5 \cdot 0{,}25 = 11{,}7$ г.

2) Титр раствора рассчитываем по уравнению:

$T(\mathrm{NaCl}) = \dfrac{m(\mathrm{NaCl})}{V(\text{мл})}$; $T(\mathrm{NaCl}) = \dfrac{11{,}7}{250} = 0{,}04680$ г/мл.

3) Массовую долю рассчитываем по уравнению:

$\omega(\mathrm{NaCl}) = \dfrac{m(\mathrm{NaCl}) \cdot 100}{\rho \cdot V_{\text{р-ра}}}$; $\omega(\mathrm{NaCl}) = \dfrac{11{,}7 \cdot 100}{1{,}027 \cdot 250} = 4{,}56\,\%$.

Ответ: $m(\mathrm{NaCl}) = 11{,}7$ г; $T(\mathrm{NaCl}) = 0{,}04680$ г/мл; $\omega(\mathrm{NaCl}) = 4{,}56\%$.

Приготовление растворов

Из навески

1. Сделать расчет навески.
2. Взвесить на аналитических весах (для приготовления первичного стандартного раствора) или на технических весах (для приготовления вторичного стандартного раствора).
3. Перенести навеску в мерную колбу нужного объема.
4. Добавить воду в колбу до метки, перемешать.
5. Стандартизировать вторичный стандартный раствор.

Из фиксанала

1. Выбрать мерную колбу в соответствии с требуемым объемом приготовляемого раствора.
2. Обмыть ампулу фиксанала и разбить бойком над воронкой в колбе.
3. Перенести содержимое ампулы через воронку в выбранную мерную колбу.
4. Промыть ампулу через воронку в колбу.
5. Добавить воду в колбу до метки и перемешать.

Разбавлением конц. раствора

1. Определить плотность исходного концентрированного раствора с помощью ареометра.
2. Сделать расчет объема концентрированного раствора.
3. Отмерить необходимый объем концентрированного раствора цилиндром.
4. Перенести концентрированный раствор: а) в мерную колбу нужного объема; б) в немерную химическую посуду для приготовления раствора с массовой долей вещества в растворе.
5. Добавить:
   а) воды в мерную колбу до метки;
   б) рассчитанный объем воды в соответствующую немерную (коническую) колбу.
6. Раствор перемешать.

Рис. 29. Схема процесса приготовления растворов

Задача № 2

Рассчитайте массу навески $KMnO_4$, необходимую для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента $KMnO_4$, равной 0,05 моль/л для реакций окисления перманганатом калия в кислой среде. Рассчитайте титр полученного раствора.

Решение:

1) Записываем уравнение полуреакции восстановления $KMnO_4$ в кислой среде и по числу принятых электронов определим значение фактора эквивалентности для $KMnO_4$ в этой реакции:

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

   $f(KMnO_4) = 1/5$, $M(KMnO_4) = 158$ г/моль.

2) Используя уравнение $c(\frac{1}{5}KMnO_4) = \frac{m(KMnO_4)}{f(KMnO_4) \cdot M(KMnO_4) \cdot V_{р\text{-}ра}}$, рассчитываем массу $KMnO_4$: $m(KMnO_4) = c(\frac{1}{5}KMnO_4) \cdot f(KMnO_4) \cdot M(KMnO_4) \cdot V_{р\text{-}ра}$;

   $m(KMnO_4) = 0{,}05 \cdot \frac{1}{5} \cdot 158 \cdot 0{,}5 = 0{,}7902$ г.

3) Титр раствора рассчитываем по уравнению:

   $T(KMnO_4) = \frac{m(KMnO_4)}{V_{р\text{-}ра}}$; $T(KMnO_4) = \frac{0{,}7902}{500} = 0{,}00158$ г/мл.

Ответ: $m(KMnO_4) = 0{,}7902$ г; $T(KMnO_4) = 0{,}00158$ г/мл.

Задача № 3

Какой объем раствора с молярной концентрацией H_3PO_4 равной 0,1М можно приготовить из 75 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента H_3PO_4, равной 0,75 н. ($f(H_3PO_4) = 1/3$)?

Решение:

1) Определяем молярную концентрацию H_3PO_4 в исходном растворе:

   $c_1(H_3PO_4) = f(H_3PO_4) \cdot c(1/3H_3PO_4)$; $c_1(H_3PO_4) = 1/3 \cdot 0{,}75 = 0{,}25$ моль/л.

2) По формуле разбавления находим объем 0,1М раствора H_3PO_4, который можно приготовить из 75 мл 0,25М H_3PO_4:

   $c_1(H_3PO_4) \cdot V_1(H_3PO_4) = c_2(H_3PO_4) \cdot V_2(H_3PO_4)$;

   $V_2(H_3PO_4) = \frac{c_1(H_3PO_4) \cdot V_1(H_3PO_4)}{c_2(H_3PO_4)}$; $V_2(H_3PO_4) = \frac{0{,}25 \cdot 0{,}75}{0{,}1} = 187{,}50$ мл.

Ответ: $V_2(H_3PO_4) = 187{,}50$ мл.

Задача № 4

Какой объем концентрированной соляной кислоты с массовой долей 38% и плотностью, равной 1,19 г/мл, следует взять для приготовления 1,0 л 2 н. HCl?

Решение:

1) Рассчитываем молярную концентрацию HCl в концентрированном растворе по формуле:

$$c(\text{HCl}) = \frac{10 \cdot \omega(\text{HCl}) \cdot \rho}{M(\text{HCl})}; \qquad c(\text{HCl}) = \frac{10 \cdot 38{,}1 \cdot 1{,}19}{36{,}5} = 12{,}39 \text{ моль/л.}$$

2) Так как кислота HCl одноосновная, то f(HCl) = 1 и молярная концентрация эквивалента равна молярной концентрации.

3) Используя закон разбавления, определяем объем концентрированного раствора HCl:

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

$$V_1(\text{HCl}) = \frac{c_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl})}{c_1(\text{HCl})}; \qquad V_1(\text{HCl}) = \frac{1000 \cdot 2}{12{,}39} = 161{,}4 \text{ мл.}$$

Ответ: V_1(HCl) = 161,40 мл.

Задача № 5

Какая масса медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и какой объем воды потребуется для приготовления 500 мл раствора, в котором массовая доля безводной соли равна 8% (ρ = 1,084 г/мл).

Решение:

1) Определяем массу $CuSO_4$, содержащуюся в 500 мл 8% раствора:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4) \cdot 100\,\%}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}}; \quad m(\text{CuSO}_4) = \frac{\omega(\text{CuSO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{100};$$

$$m(\text{CuSO}_4) = \frac{8 \cdot 500 \cdot 1{,}084}{100} = 43{,}36 \text{ г}.$$

2) Рассчитываем количество $CuSO_4$ и количество кристаллогидрата:

$$n(\text{CuSO}_4) = \frac{m}{M}; \qquad n(\text{CuSO}_4) = \frac{43{,}36}{160} = 0{,}271 \text{ моль;}$$

$n(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = n(CuSO_4)$; $n(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$ = 0,271 моль.

3) Определяем массу кристаллогидрата:

$m(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = n \cdot M$; $m(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 0{,}271 \cdot 250 = 67{,}75$ г.

4) Рассчитываем массу и объем воды:

$m_{\text{р-ра}} = m(H_2O) + m(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$;

$m(H_2O) = m_{\text{р-ра}} - m(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$, где $m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}$;

$m(H_2O) = 500 \cdot 1{,}084 - 67{,}75 = 474{,}25$ г;

$$V(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{\rho} = \frac{474{,}25}{1} = 474{,}25 \text{ мл.}$$

Ответ: $m(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$ = 67,75 г; $V(H_2O)$ = 474,25 мл.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Какая масса кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и, какой объем воды потребуются для приготовления раствора Na_2SO_4 (ρ = 1,091 г/мл) объемом 1,2 л, в котором массовая доля безводной соли равна 10%.

   Ответ: $m(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)$ = 297 г; $V(H_2O)$ = 1012 мл.

2. Какую массу нитрата серебра надо растворить в 250 мл воды для получения раствора, в котором массовая доля соли равна 2%. ***Ответ*:** 5,1 г.
3. Какие массы безводного сульфата меди или медного купороса необходимо взять для приготовления раствора (ρ = 1,084 г/мл) объемом 1 л, в котором $\omega(CuSO_4)$ = 8%. ***Ответ*:** 86,72 г; 135,50 г.
4. 1 л раствора с массовой долей NH_3 равной 28% (ρ = 0,9 г/мл) смешан с водой объемом 0,5 л. Рассчитайте массовую долю NH_3 в полученном растворе. ***Ответ*:** 18,0%.
5. Как из раствора с молярной концентрацией Na_2CO_3 равной 2,0 моль/л приготовить раствор, в котором $c(1/2Na_2CO_3)$ = 0,25 моль/л?
   ***Ответ*:** разбавить в 16 раз (к 1 части раствора Na_2CO_3 добавить 15 частей H_2O).
6. Какой объем раствора, в котором массовая доля KOH равна 12%, необходимо взять, чтобы получить раствор объемом 250 мл, в котором c(KOH) = 2,0 моль/л. Плотность исходного раствора KOH принять равной 1,1 г/мл. ***Ответ*:** 212,1 мл.
7. Какой объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/л можно приготовить из 42,00 мл раствора с молярной концентраций эквивалента H_2SO_4 равной 0,5952 моль/л. ***Ответ*:** 250 мл.
8. В медицинской практике используется 3%-ный водный раствор пероксида водорода, а также 30%-ный раствор H_2O_2 («пергидроль»). Какой объем воды надо добавить к 5 мл 30%-ного раствора H_2O_2, чтобы получить 3%-ный раствор? Плотность растворов принять равной 1 г/мл.
   ***Ответ*:** $V(H_2O)$ = 45 мл.
9. Перманганатом калия можно лечить змеиные укусы при отсутствии специальной сыворотки. Для этого в место укуса вводят шприцем 0,5–1,0 мл 1%-ного раствора $KMnO_4$. Рассчитайте массу перманганата калия и объем воды, необходимые для приготовления 75 мл такого раствора, имеющего плотность 1,006 г/мл. ***Ответ*:** $m(KMnO_4)$ = 0,754 г; $V(H_2O) = 74,6 \approx 75$ мл.
10. Определите, сколько г каждого из веществ нужно взять фармацевту для приготовления 500 г 5%-ного спиртового раствора йода? Для смягчения действия этот раствор также должен содержать 1% глицерина.
    Ответ: m(йода) = 25 г, m(глицерина) = 5 г; m(спирта) = 470 г.
11. Вычислите, какую массу раствора с массовой долей хлорида натрия 20% необходимо добавить к воде объемом 80 мл для получения изотонического раствора. ***Ответ*:** $m_{р\text{-}ра}$ = 3,77 г.
12. Алюмокалиевые квасцы используют в медицинской практике наружно для промываний, примочек. Сколько г квасцов надо добавить к 1000 г 5%-ного раствора сульфата калия, чтобы массовая доля последнего увеличилась вдвое? Что произойдет, если на полученный раствор подействовать избытком сульфида калия? Напишите уравнения соответствующих реакций.
    ***Ответ*:** m(квасцов) = 598,7 г.

13. В медицинской практике для промывания ран применяют 0,5%-ный раствор перманганата калия (ρ = 1 г/мл). Какой объем раствора (л) можно приготовить из 10 г перманганата калия? ***Ответ*:** 2 л.

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Приготовление растворов заданных концентраций

Цели работы: Научиться производить расчеты, необходимые для приготовления растворов; готовить растворы требуемых концентраций; приобрести навыки работы с мерной химической посудой.

Необходимая посуда и реактивы: Мерные цилиндры вместимостью 250, 100 и 50 мл; мерные колбы вместимостью 250 и 200 мл; колбы плоскодонные вместимость 500 мл; капельницы, ареометры; концентрированный раствор NaCl.

Порядок выполнения работы.

1. Получите у преподавателя индивидуальное задание на выполнение экспериментальной задачи.
2. С помощью ареометра определите плотность концентрированного раствора, по таблице плотностей установите, какой концентрации он соответствует.
3. Выполните теоретический расчет к заданию и покажите его преподавателю.
4. Получив допуск к выполнению работы, приготовьте раствор заданной концентрации и определите его плотность с помощью ареометра.
5. На основании полученных результатов измерений рассчитайте абсолютную и относительную ошибки.

Примеры выполнения заданий.

Массовая доля вещества в растворе.

I. Из концентрированного раствора хлорида натрия с массовой долей ω_1 (ρ_1) приготовьте V_2 мл раствора с массовой долей ω_2 (ρ_2). Вычислите относительную ошибку по результатам измерений.

Исходные данные:

ρ_1 – определите с помощью ареометра;

ω_1 – найдите по таблице плотностей, используя значение ρ_1 (приложение 2);

ω_2 – теоретически заданная массовая доля;

V_2 (мл) и ρ_2 – указаны в задании.

Расчеты к заданию:

1. Для приготовления V_2 мл раствора заданной концентрации (ω_2) определите объем исходного (концентрированного) раствора NaCl (V_1):

$$\omega_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1 = \omega_2 \cdot V_2 \cdot \rho_2 \quad \Rightarrow \quad V_1 = \frac{\omega_2 \cdot V_2 \cdot \rho_2}{\omega_1 \cdot \rho_1}, \text{ мл}$$

2. Вычислив V_1, рассчитайте объем воды, который следует к нему добавить для получения раствора заданной концентрации.

$$V(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{\rho(H_2O)}; \qquad m(H_2O) = m_{р\text{-}ра1}(NaCl) - m_{р\text{-}ра2}(NaCl)$$

$m_{р\text{-}ра1}(NaCl) = V_1 \cdot \rho_1$; $\qquad m_{р\text{-}ра2}(NaCl) = V_2 \cdot \rho_2$

Учитывая возможности имеющейся мерной посуды, V_1 и $V(H_2O)$ необходимо округлить согласно цене деления мерного цилиндра и указать, какие объемы V_1 и $V(H_2O)$ практически нужно отмерить.

3. Для приготовления раствора заданной концентрации необходимо отмерить указанные объемы исходного раствора (V_1) и воды ($V(H_2O)$) мерными цилиндрами и слить их колбу, перемешать.
4. Правильность приготовления раствора проконтролируйте определением его плотности при помощи ареометра (ρ_3) с последующим нахождением практически полученной концентрации (ω_3) по таблице плотностей (приложение 2).
5. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки:

$$d_{абс.} = \omega_3 - \omega_2, \qquad d_{отн.} = \frac{d_{абс.} \cdot 100\ \%}{\omega_2},$$

где ω_3 – практически установленная концентрация раствора по результатам измерений (см. п. 4);

ω_2 – теоретически заданная концентрация раствора.

Молярная концентрация вещества. Молярная концентрация эквивалента вещества. Титр вещества в растворе.

II. Из концентрированного раствора хлорида натрия (ρ_1, ω_1) приготовьте V_2 мл раствора с молярной концентрацией и молярной концентрацией эквивалента c_2. Вычислите относительную ошибку по результатам измерений.

Исходные данные:

ρ_1 – определите с помощью ареометра;

ω_1 – найдите по таблице плотностей, используя значение ρ_1 (приложение 2);

c_2 – теоретически заданная молярная концентрация, V_2 (мл) указан в задании.

Расчеты к заданию:

1. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента NaCl в исходном (концентрированном) растворе:

$$c_1(NaCl) = \frac{\omega_1(NaCl) \cdot \rho_1 \cdot 10}{M(NaCl)}; \quad c(\frac{1}{z}NaCl) = \frac{\omega_1(NaCl) \cdot \rho_1 \cdot 10}{M(1/zNaCl)},$$

т.к. $f_{экв.}(NaCl) = 1$, то $c(\frac{1}{z}NaCl) = c(NaCl)$.

2. Объем исходного (концентрированного) раствора NaCl (V_1) найдите из формулы: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad \Rightarrow \quad V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1}$
3. Рассчитанный объем V_1 округлите согласно цене деления мерного цилиндра, отмерьте цилиндром, перенесите в мерную колбу объемом V_2 и постепенным добавлением воды объем раствора доведите до метки, перемешайте.

4. Плотность приготовленного раствора измерьте ареометром (ρ_2), определите по таблице плотностей массовую долю (w_2) полученного раствора, а затем рассчитайте молярную концентрацию по формуле: $c_3(\text{NaCl}) = \dfrac{\omega_2 \cdot \rho_2 \cdot 10}{M\,(\text{NaCl})}$.
5. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки:

   $d_{абс.} = c_3 - c_2$, $\qquad d_{отн.} = \dfrac{d_{абс.} \cdot 100\ \%}{c_2}$.

III. Из концентрированного раствора хлорида натрия (ρ_1, ω_1) приготовьте V_2 мл с титром T_2. Вычислите относительную ошибку по результатам измерений.

Исходные данные:

ρ_1 – определите с помощью ареометра,

ω_1 – найдите по таблице плотностей, используя значение ρ_1,

T_2 – теоретически заданная, концентрация V_2 (мл) указана в задании.

Расчеты к заданию:

1. Исходя из формулы $T = \dfrac{m_{в-ва}}{V\,(мл)}$, рассчитайте массу растворенного вещества (NaCl), которая должна содержаться в заданном для приготовления раствора объеме: $m(\text{NaCl}) = T_2 \cdot V_2$. Определив массу вещества в заданном растворе, рассчитайте, в каком объеме исходного раствора содержится эта масса:

   $\omega_1 = \dfrac{m(\text{NaCl}) \cdot 100}{m_1(\text{р - ра})}$ или $\omega_1 = \dfrac{T_2 \cdot V_2 \cdot 100}{V_1 \cdot \rho_1} \longrightarrow V_1 = \dfrac{T_2 \cdot V_2 \cdot 100}{\omega_1 \cdot \rho_1}$ (мл).
2. Рассчитанный объем концентрированного раствора V_1, отмерьте мерным цилиндром, перенесите в мерную колбу объемом V_2 и постепенным добавлением воды объем раствора доведите до метки, перемешайте.
3. Плотность приготовленного раствора измерьте ареометром (ρ_2), определите по таблице плотностей (приложение 2) массовую долю полученного раствора (ω_2), а затем рассчитайте титр (T_3), по формуле:

   $T_3 = \dfrac{\omega_2 \cdot \rho_2}{100}$, где $\quad T_3$ – титр полученного раствора.
4. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки:

   $d_{абс.} = T_3 - T_2$, $d_{отн.} = \dfrac{d_{абс.} \cdot 100\ \%}{T_2}$.

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы
3. Условие экспериментальной задачи.
4. Решение задачи.
5. Ход приготовления раствора.
6. Контроль приготовленного раствора по определению плотности.
7. Расчет относительной ошибки.
8. Выводы по работе.

Тема 4. Введение в титриметрический анализ

4.1. Основные понятия, определения, формулы

Титриметрический (объемный) анализ – метод количественного анализа, основанный на точном измерении объема раствора реагента, израсходованного на эквивалентное взаимодействие с определяемым веществом.

Определяемое вещество – химический элемент, простое или сложное вещество, содержание которого определяют в данном образце.

К определяемым веществам относятся также атомы, ионы, связанные и свободные радикалы, функциональные группы.

В основе анализа определяемого вещества титриметрическим методом лежит проведение химических реакций и установление состояния эквивалентности между взаимодействующими веществами. Аналитическая реакция протекает в процессе титрования.

Требования к реакциям, используемым в титриметрическом анализе:

1. Вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных (стехиометрических) соотношениях.
2. Реакции должны протекать быстро и количественно, т.е. быть практически необратимыми. Константа равновесия должна быть большой. Для реакции типа $A + B \rightleftarrows C$, в которой участвуют два исходных реагента A и B, значение константы равновесия должно быть $K_{равн.} \geq 10^8$. Для реакций с участием большого числа реагентов величина константы равновесия должна быть еще больше.
3. Реакции должны по возможности протекать при комнатной температуре.
4. Точка эквивалентности должна фиксироваться резко и точно.
5. Титрование не должно сопровождаться побочными реакциями.

Титрование – это контролируемое добавление раствора реагента известной концентрации к анализируемой системе с целью установления количественного содержания определяемого вещества.

В процессе титрования определяют состояние эквивалентности.

Состояние эквивалентности – это такое состояние, при котором число моль эквивалентов одного реагента (титранта) равно числу моль эквивалентов второго реагента (определяемого вещества).

Состояние эквивалентности при титровании обычно определяют с помощью индикатора или с помощью физико-химических методов анализа.

Индикатор – это вещество, добавляемое в систему, участвующее в реакции и вызывающее заметные на глаз изменения (цвета, появление осадка и т.д.) в момент наступления состояния эквивалентности.

Титрант или стандартный раствор – раствор аналитического реагента с точно известной концентрацией, применяемый для нахождения количественного содержания определяемого вещества в растворе.

По способу приготовления стандартные растворы делят на исходные (первичный стандартный раствор) и рабочий (вторичный стандартный раствор).

Первичный стандартный раствор (исходный) – это раствор, приготовленный из стандартного (установочного) вещества, концентрация которого известная по массе этого вещества в определенном объеме раствора.

С помощью этих растворов устанавливают концентрацию рабочих растворов.

Рабочий раствор (вторичный стандартный раствор) – это раствор, концентрация которого установлена стандартизацией.

С помощью рабочих растворов проводят титриметрические определения.

Для титранта (стандартного раствора) обязательно должна быть известна либо молярная концентрация c(X), либо молярная концентрация эквивалента $c(\frac{1}{z}\text{X})$, либо титр T(X) аналитического реагента в растворе.

В качестве титрантов обычно используют разбавленные растворы с молярной концентрацией эквивалента реагента 0,005-1,0 моль/л, которые готовят из фиксаналов или из навески твердого вещества, или разбавлением более концентрированных растворов. В последних двух случаях обязательно проводят уточнение концентрации реагента в приготовленном растворе, применяя установочные вещества.

Установочные вещества – это устойчивые, химически чистые соединения точно известного состава.

Установочные вещества должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Вещество должно быть химически чистым.
2. Состав вещества должен строго соответствовать формуле.
3. Вещество должно быть устойчивым при хранении и в твердом виде, и в растворе.
4. Желательно б*о*льшая величина молярной массы эквивалента вещества.

Число таких веществ крайне ограниченно. Для метода нейтрализации используют декагидрат тетрабората натрия (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (для определения концентрации титрантов – кислот), дигидрат щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (титранты – щелочи); для метода оксидиметрии – дигидрат щавелевой кислоты и дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, а в методе осаждения – хлорид натрия NaCl и др.

Приготовление первичных стандартных растворов

Существуют два основных способа приготовления титрованных растворов.

По первому способу точную навеску стандартного вещества помещают в мерную колбу и после растворения доводят раствор в колбе по метки, фиксируя таким образом точный объем полученного раствора.

Для получения раствора заданной концентрации (первичного стандарта) рассчитанную точную навеску вещества из весового стаканчика (бюкса) количественно переносят в мерную колбу. С этой целью взвешенное вещество осторожно пересыпают через сухую воронку в колбу; многократно промывают стенки бюкса над воронкой струей воды из промывалки и, наконец, омывают дистиллированной водой воронку и убирают ее. Наливают растворитель в колбу до одной трети или половины ее объема и, не закрывая пробкой, перемешивают раствор до полного растворения навески круговыми движениями. Затем колбу до метки наполняют водой (растворителем). Такие растворы называются приготовленными.

По второму способу точную концентрацию раствора устанавливают путем его титрования стандартным раствором точно известной концентрации.

Для приготовления стандартных растворов также используют «фиксаналы» (стандарт-титры).

Приготовление вторичных стандартных растворов

Для приготовления вторичных стандартов (рабочих растворов) нет необходимости брать точную навеску вещества. Вещество, масса которого приблизительно соответствует рассчитанной, взвешивают на технических весах (или отмеряют мерным цилиндром), растворяют и разбавляют до определенного объема. Точную концентрацию раствора устанавливают титрованием с помощью раствора первичного стандарта.

В зависимости от приема отбора проб определяемого вещества для анализа используют: а) метод отдельных навесок; б) метод пипетирования.

При использовании метода отдельных навесок берут отдельные близкие по величине навески исходного или определяемого вещества и, растворив каждую из них в произвольном объеме воды, оттитровывают титрантом, не обращая внимания на объем полученного раствора.

В случае использования метода пипетирования берут относительно большую навеску определяемого вещества или точный объем концентрированного раствора этого вещества и пробу растворяют или разбавляют в мерной колбе. Для каждого титрования отбирают пипеткой часть (долю) этого раствора. При использовании этого метода из одной навески определяемого вещества можно оттитровать несколько аликвотных частей, что позволяет более точно определить эквивалентный объем титранта.

К анализируемой пробе, приготовленной одним из указанных методов, помещенной в колбу для титрования, прибавляют 1-2 капли индикатора и постепенно добавляют из бюретки титрант при постоянном перемешивании до изменения цвета индикатора, свидетельствующего о наступлении состояния эквивалентности. Отсчитывают по шкале бюретки объем израсходованного

титранта и записывают его значение в рабочий протокол. Для получения достоверных результатов титрование повторяют до получения трех результатов, отличающихся друг от друга не более чем на ±0,01 мл. По полученным результатам рассчитывают средний объем титранта, пошедший на титрование. Затем по расчетным формулам определяют концентрацию исследуемого раствора.

Расчеты в титриметрическом анализе основаны на **законе эквивалентов**:

> В химических реакциях число моль эквивалентов всех веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся в ней, всегда равны между собой.

Если при титровании протекает реакция aA + вB = cC + dD, то закон эквивалентов будет иметь вид:

$$n(\frac{1}{z}\text{A}) = n(\frac{1}{z}\text{B}) = n(\frac{1}{z}\text{C}) = n(\frac{1}{z}\text{Д}).$$

Если определяемое вещество (А) взято методом пипетирования, то закон эквивалентов будет иметь вид:

$$c(\frac{1}{z}\text{A})\cdot V(\text{A}) = c(\frac{1}{z}\text{B})\cdot V(\text{B}),$$

где $c(\frac{1}{z}\text{A})\cdot V(\text{A})$ – число моль эквивалентов определяемого вещества;

$c(\frac{1}{z}\text{B})\cdot V(\text{B})$ – число моль эквивалентов титранта.

Для расчета массы определяемого вещества m(А) используют формулу:

$$m(\text{A}) = \frac{c(\frac{1}{z}\text{B})\cdot V(\text{B})\cdot M(\frac{1}{z}\text{A})\cdot V_{\text{колбы}}(л)}{V_{\text{пробы}}(\text{A})},$$

где $c(\frac{1}{z}\text{B})$ – молярная концентрация эквивалента титранта;

V(В) – эквивалентный объем титранта;

$M(\frac{1}{z}\text{A})$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества;

$V_{\text{колбы}}$ – объем мерной колбы, в которой приготовили раствор определяемого вещества;

$V_{\text{пробы}}$(А) – объем аликвоты раствора определяемого вещества.

Если определяемое вещество (А) взято методом отдельных навесок, то закон эквивалентов будет иметь вид:

$$\frac{m(\text{A})}{M(\frac{1}{z}\text{A})} = c(\frac{1}{z}\text{B})\cdot V(\text{B}),$$

где m(А) – масса определяемого вещества;

V(B) – объем титранта определяют по результатам титрования взятой навески, растворенной в произвольном объеме растворителя (чаще воды).

Зная молярную концентрацию эквивалента титранта, рассчитывают массу определяемого вещества m(A).

Точность титриметрического анализа зависит от:

– точности измерения объемов реагирующих веществ;
– правильности и точного приготовления титрантов;
– правильного выбора индикатора и его чувствительности.

При соблюдении всех правил работы по приготовлению растворов, взятию пробы, титрованию, точность титриметрических определений составляет 2-3%.

4.2. Способы титрования

В титриметрическом анализе используют следующие способы титрования: а) прямое; б) обратное; в) заместительное (титрование заместителя).

Прямое титрование – титрование, при котором к раствору определяемого вещества непосредственно прибавляют из бюретки раствор титранта до состояния эквивалентности. В этом случае расчет концентрации определяемого вещества в растворе проводят по формуле:

$$c(\frac{1}{z}\text{A})\cdot V(\text{A}) = c(\frac{1}{z}\text{B})\cdot V(\text{B})$$

Обратное титрование (титрование по остатку) – титрование непрореагировавшего вещества, которое прибавлено в избытке к анализируемому раствору в виде стандартного раствора.

Сущность этого способа заключается в использовании двух титрантов. Первый из них с точно известной концентрацией $c(\frac{1}{z}\text{B}_1)$. Определяемое вещество А сначала реагирует с частью титранта B_1, а непрореагировавший его избыток оттитровывают вторым титрантом B_2. Схема реакций при обратном титровании:

$\text{A} + \text{B}_1$ = продукты реакции,

B_1(избыток) + B_2 = продукты реакции.

Зная число моль эквивалентов первого титранта $c(\frac{1}{z}\text{zB}_1)\cdot V(\text{B}_1)$ и второго $c(\frac{1}{z}\text{B}_2)\cdot V(\text{B}_2)$, по разности между ними находят число моль эквивалентов определяемого вещества $c(\frac{1}{z}\text{A})\cdot V(\text{A})$ и его концентрацию в анализируемом растворе:

$$c(\frac{1}{z}\text{A})\cdot V(\text{A}) = c(\frac{1}{z}\text{B}_1)\cdot V(\text{B}_1) - c(\frac{1}{z}\text{B}_2)\cdot V(\text{B}_2) \quad \Rightarrow$$

$$c(\frac{1}{z}A) = \frac{c(\frac{1}{z}B_1)\cdot V(B_1) - c(\frac{1}{z}B_2)\cdot V(B_2)}{V(A)} \text{ (моль/л)}$$

Обратное титрование используют в том случае, если определяемое вещество летучее или неустойчивое, и поэтому при прямом титровании возможна потеря определяемого вещества, либо реакция протекает медленно, либо отсутствует подходящий индикатор. Обратное титрование применяют при определении содержания сероводорода, формальдегида и др.

Заместительное титрование (косвенное титрование) – титрование, при котором определяемое вещество не реагирует с титрантом непосредственно или реагирует, но не в стехиометрическом соотношении, а определяется косвенно в результате использования стехиометрически протекающей реакции с образованием другого вещества, количественно реагирующего с титрантом. *Например*, при иодометрическом определении катионов меди(II) к анализируемому раствору добавляют в избытке раствор KI (среда кислая). Протекает реакция с выделением эквивалентного количества иода (I_2), который оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$):

$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2$,

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$

Количественное содержание меди определяют, исходя из объема раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование выделившегося иода, по формуле:

$m(Cu^{2+}) = c(Na_2S_2O_3)\cdot V(Na_2S_2O_3)\cdot M(Cu^{2+})$,

так как $f(Cu^{2+}) = 1$ $f(Na_2S_2O_3) = 1$

Схема процесса титриметрического анализа представлена на рис. 30.

4.3. Классификация методов титриметрического анализа

В зависимости от типа используемых реакций различают 4 основных метода титрования.

1. Метод кислотно-основного титрования

Кислотно-основный метод (метод нейтрализации) – это метод определения кислот, оснований, солей, основанный на реакции взаимодействия между протолитами – кислотой HA и основанием B: $HA + B = A^- + HB^+$.

В водных растворах – это реакция нейтрализации: $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$.

Реакции кислотно-основного взаимодействия являются реакциями передачи протона от титраната к определяемому веществу или наоборот; характеризуются высокой скоростью и протекают строго стехиометрически.

Титранты: растворы сильных кислот при определении оснований, растворы щелочей при определении кислот.

Индикаторы: кислотно-основные индикаторы – метилрот, метилоранж, фенолфталеин и др.

Определяемые вещества: кислоты (сильные и слабые), основания (сильные и слабые), а также соли, подвергающиеся гидролизу.

Рис. 30. Схема процесса титриметрического анализа

2. Метод оксидиметрии (окислительно-восстановительное титрование). В основе метода лежат окислительно-восстановительные реакции:

окислитель + восстановитель → продукты реакции.

По характеру титранта окислительно-восстановительные методы титрования делятся на две группы:

оксидиметрия – методы определения восстановителей с использованием титранта-окислителя;

редуктометрия – методы определения окислителей с применением титранта-восстановителя.

По природе реагента, взаимодействующего с определяемым веществом, различают:

– перманганатометрию (раствор $KMnO_4$);
– дихроматометрию (раствор $K_2Cr_2O_7$);
– йодиметрию (раствор I_2);
– йодометрию (раствор KI и раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$);
– йодатометрия (раствор иодата калия KIO_3) и др.

Титранты: растворы $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, I_2, $Na_2S_2O_3$

Индикаторы: в перманганатометрии – раствор $KMnO_4$ (обесцвечивается); в дихроматометрии – редокс-индикаторы – дифениламин, дифениламинсульфоновая кислота, N-фенилантрониловая кислота, так как образующиеся при восстановлении $Cr_2O_7^{2-}$ в точке эквивалентности ионы Cr^{3+} имеют зеленую окраску, что затрудняет определение изменения цвета титранта (оранжевый цвет); в йодиметрии и йодометрии – раствор крахмала и др.

Определяемые вещества: окислители и восстановители.

3. Метод комплексометрии. В основе метода лежит реакция комплексообразования

Me^{n+} + лиганд ⟶ прочный комплекс

комплексообразователь

Например: $Ag^+ + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$.

Если в качестве титранта используются комплексоны (трилон Б), то такой метод называется **комплексонометрия.**

Определяемые вещества: катионы металлов.

4. Метод осаждения. Основу метода составляет реакция с образованием осадка. Наибольшее практическое значение имеют методы, основанные на осаждении нитратом серебра и нитратом ртути(I), *например*:

$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$; $Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow$.

Титранты: раствор $AgNO_3$ – аргентометрия,
раствор $Hg_2(NO_3)_2$ – меркурометрия,
раствор KSCN или NH_4SCN – роданометрия.

Индикаторы: растворы $Fe(NO_3)_3$, K_2CrO_4, дифенилкарбозон.

Определяемые вещества: анионы Cl^-, Br^-, I^- и др.

4.3.1. Типы и сущность кислотно-основного титрования

Ацидиметрия – метод определения сильных и слабых оснований, солей слабых кислот, основных солей и других соединений, обладающих основными свойствами, путем титрования их стандартным раствором ***сильной кислоты***.

В качестве титрантов используются в основном растворы хлороводородной кислоты (HCl) или серной кислоты (H_2SO_4) с концентрацией от 0,01 до 1,0 моль/л.

Раствор HCl нельзя приготовить по точной навеске исходного вещества из-за его летучести, поэтому титрант готовят приблизительной концентрации разбавлением концентрированного раствора, а затем стандартизируют по декагидрату тетрабората натрия (бура – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) или карбонату натрия ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$). В основе стандартизации лежат следующие реакции:

$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl$;

$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$.

На практике широко используется приготовление титрантов HCl, H_2SO_4 из фиксаналов. Дополнительная стандартизация таких растворов не требуется.

Алкалиметрия – метод определения сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований путем титрования их стандартным раствором ***сильного основания***.

Основными титрантами являются растворы гидроксида натрия (NaOH) или гидроксида калия (KOH). Эти растворы нельзя приготовить по точной навеске вследствие их взаимодействия с углекислым газом и поглощением паров воды из воздуха, поэтому титрант готовят приблизительной концентрации, разбавляя водой 50%-ный раствор (растворимость карбоната натрия в концентрированном растворе NaOH мала), а затем стандартизируют его по дигидрату щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). В основе стандартизации лежит реакция:

$2NaOH + H_2C_2O_4 = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$.

Раствор щелочи можно приготовить и из фиксаналов, но с обязательной последующей стандартизацией.

Фиксирование точки эквивалентности в ацидиметрии и алкалиметрии

Реакции между кислотами и основаниями, как правило, не сопровождаются какими-либо внешними эффектами, но в процессе титрования изменяется pH среды, причем вблизи состояния эквивалентности наблюдается резкое изменение pH раствора при минимальном добавлении (1-2 капли) титранта.

Для установления состояния эквивалентности используют кислотно-основные индикаторы.

Требования, предъявляемые к кислотно-основным индикаторам:

1. Окраска индикатора должна быть интенсивной и различаться в кислой и щелочной средах;
2. изменение окраски должно быть быстрым, четким и обратимым;
3. окраска индикатора должна меняться в узком интервале изменения pH раствора;

4. индикатор должен быть чувствительным и менять свою окраску в присутствии минимального избытка кислоты или щелочи;
5. индикатор должен быть стабильным, не разлагаться в водном растворе и на воздухе.

По химической природе индикаторы являются слабыми органическими кислотами HInd или слабыми органическими основаниями IndOH, у которых молекулярная и ионная формы имеют различную окраску. Согласно ***ионной*** теории индикаторов изменение цвета индикатора вызывается смещением равновесия в уравнении диссоциации:

$$HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^- \quad (1)$$

нейтральная форма окраска 1 при pH < pK_a – 1	смесь форм переходная ΔpH = pK_a ± 1	ионизированная форма окраска 2 при pH > pK_a + 1

где pK_a – отрицательный десятичный логарифм константы ионизации (диссоциации) индикатора (pK_a = –lgK_a)

В кислой среде индикатор находится в недиссоциированной форме (равновесие смещено влево) и раствор приобретает окраску 1.

В щелочной среде ионы OH^- связывают ионы H^+ в малодиссоциированное вещество – H_2O, поэтому равновесие смещается вправо, что приводит к увеличению концентрации ионизированной формы Ind^- и раствор приобретает окраску 2.

К уравнению (1) применим закон действующих масс, который позволяет установить следующие количественные соотношения:

$$K_a = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]};$$

решая уравнение относительно концентрации ионов H^+ получим:

$$[H^+] = K_a - \frac{[Ind^-]}{[HInd]};$$

$$-\lg[H^+] = -\lg K_a - \lg[HInd] + \lg[Ind^-];$$

$$pH = pK_a + \lg\frac{[Ind^-]}{[HInd]}.$$

Если количество ионизированных молекул индикатора равно количеству неионизированных молекул ([HInd] = [Ind^-]), то pH = pK_a.

Окраску одной из форм индикатора можно различить, если концентрация ее в 10 раз больше концентрации другой формы:

$$\text{если } \frac{[Ind^-]}{[HInd]} = 0{,}1, \text{ то } pH = pK_a - 1;$$

$$\text{если } \frac{[Ind^-]}{[HInd]} = 10, \text{ то } pH = pK_a + 1.$$

Таким образом, индикатор меняет свою окраску в определенном интервале pH раствора: pH = pK_a ± 1.

Интервал перехода окраски индикатора – область концентрации ионов водорода, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке интенсивности окраски, флуоресценции или другого свойства визуального индикатора.

В области перехода окраски происходит постепенное изменение цвета индикатора, и та концентрация ионов H^+, при которой наиболее резко изменяется окраска, называется ***показателем титрования*** (p*T*).

При нейтрализации значение показателя титрования (p*T*) находится примерно в середине интервала перехода окраски.

Согласно ***хромоформной*** теории индикаторов, изменение их окраски связано с обратимой перегруппировкой атомов в молекуле индикатора, вызываемой действием H_3O^+ или OH^- ионов. Изменение окраски индикаторов происходит в том случае, когда появляются или исчезают хромоформные группы (–N=N–, $–NO_2$, =C=O) и когда вместо одних хромофорных групп появляются другие.

Таким образом, один и тот же индикатор может существовать в двух формах с разным строением молекул, причем эти формы могут переходить одна в другую, и в растворе между ними устанавливается равновесие.

Выбор индикатора для данного метода титрования основывается на значении pH в состоянии эквивалентности и на характере изменения pH в процессе титрования.

Изменение pH в зависимости от объема добавленного титранта графически изображается кривой титрования.

Кривая титрования – графическая зависимость pH среды от объема добавленного титранта.

Кривая титрования характеризуется точкой эквивалентности, точкой нейтральности, скачком титрования, линией нейтральности.

Линия нейтральности – прямая, параллельная оси абсцисс и пересекающая ось ординат при pH = 7,0.

Точка нейтральности – точка пересечения кривой титрования с линией нейтральности.

Точка эквивалентности – точка пересечения кривой титрования с линией эквивалентности.

Скачок титрования – резкое изменение pH в области точки эквивалентности.

Правило выбора индикатора:

Для титрования выбирается тот индикатор, у которого интервал pH перехода его окраски совпадает со скачком титрования.

На рис. 31-34 приведены кривые титрования для типичных случаев титрования по методу нейтрализации.

Титрование сильных кислот сильными основаниям (или наоборот)

Для этого случая титрования характерны следующие особенности (рис. 31):

– ветви данной кривой симметричны относительно точки нейтральности;
– точка эквивалентности соответствует pH = 7, т.е. совпадает с точкой нейтральности;
– скачок титрования большой и находится в диапазоне pH от 4 до 10.

Для фиксирования точки эквивалентности могут быть использованы и метиловый оранжевый, и фенолфталеин, т.к. интервалы pH изменения их окраски лежат в пределах скачка титрования.

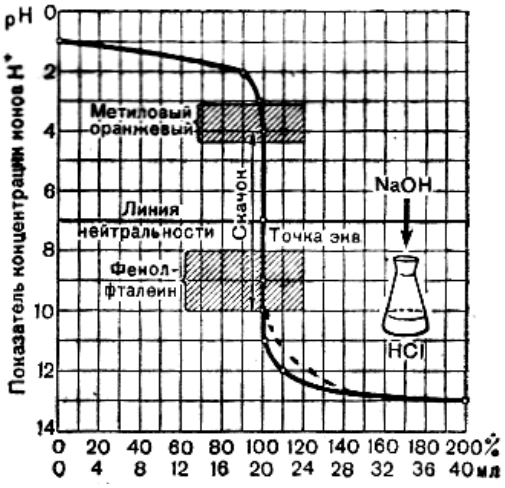


Рис. 31. Кривая титрования 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH (или обратно)

Титрование слабых кислот сильными основаниями

Для этого случая титрования характерны следующие особенности (рис. 32):

– ветви кривой несимметричны относительно точки нейтральности (pH = 7,0);
– точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности вследствие гидролиза соли, образующейся в результате титрования, и смещена в щелочную среду (pH > 7). *Например*, в случае титрования уксусной кислоты щелочью:

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftarrows CH_3COONa + H_2O$$

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-;$$

– скачок титрования небольшой и смещен в щелочную среду.

Следует отметить, что чем слабее титруемая кислота, тем меньше становится скачок титрования и при $K_a \approx 10^{-9}$ скачок титрования практически не наблюдается.

При фиксировании точки эквивалентности в данном случае титрования может быть применен фенолфталеин, так как его интервал pH изменения окраски лежит в пределах скачка титрования. Метиловый оранжевый в данном случае неприменим.

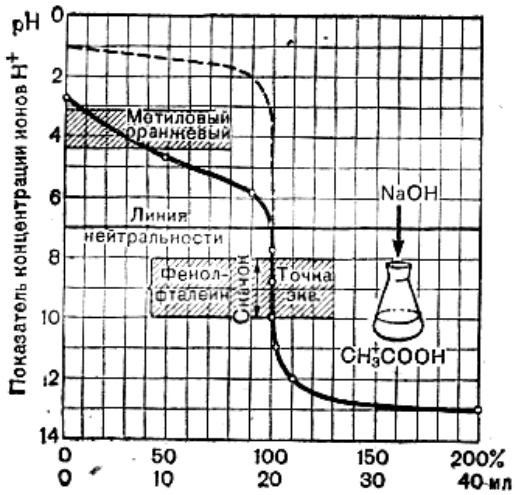


Рис. 32. Кривая титрования 0,1 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH

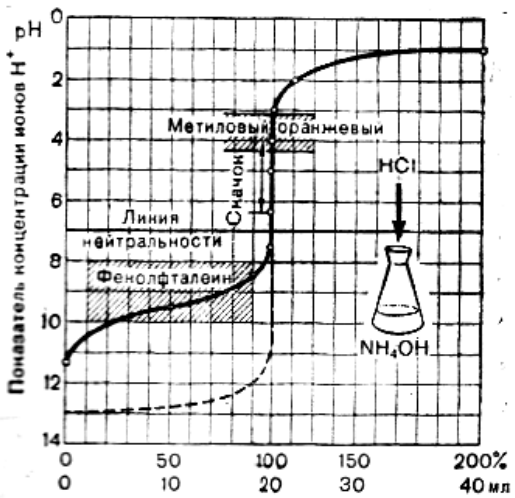


Рис. 33. Кривая титрования 0,1 М раствора NH_4OH 0,1 М раствором HCl

Титрование слабых оснований сильными кислотами

Для этого случая титрования характерны следующие особенности (рис. 33):

– ветви кривой титрования несимметричны относительно точки нейтральности;
– точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности, т.к. при титровании образуется соль, гидролизующаяся по катиону, поэтому точка эквивалентности смещена в кислую область (pH < 7):

$$NH_4OH + HCl \rightleftarrows NH_4Cl + H_2O$$

$$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+;$$

– скачок титрования небольшой и смещен в кислую среду.

Следует также отметить, что чем слабее титруемое основание, тем меньше скачок pH на кривой титрования.

При фиксировании точки эквивалентности в рассматриваемом случае титрования применим метиловый оранжевый и неприменим фенолфталеин.

Таким образом, при титровании по методу кислотно-основного титрования по крайней мере одно из реагирующих веществ должно быть сильным электролитом.

Титрование слабых кислот слабыми основаниями и наоборот в титриметрическом анализе не используются, т.к. из-за отсутствия скачка титрования невозможно подобрать индикатор (рис. 34).

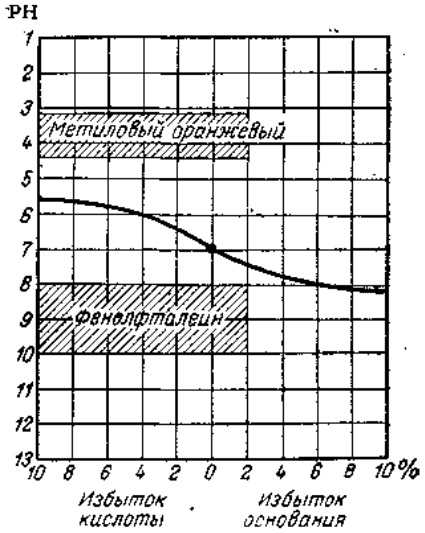


Рис. 34. Кривая титрования 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором NH_4OH

Обучающие задачи

Задача № 1

На титрование 10,00 мл 0,1 н. раствора тетрабората натрия пошло 9,60 мл раствора HCl. Вычислите молярную концентрацию HCl в растворе.

Решение:

1) Записываем закон эквивалентов:

$$c(\mathrm{HCl})\cdot V(\mathrm{HCl}) = c(\tfrac{1}{2}\,\mathrm{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O})\cdot V(\mathrm{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O}).$$

2) Вычисляем c(HCl) по формуле:

$$c(\mathrm{HCl}) = \frac{V(\mathrm{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O})\cdot c(\frac{1}{2}\mathrm{Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O})}{V_{\text{ср}}(\mathrm{HCl})};$$

$$c(\mathrm{HCl}) = \frac{0{,}1\cdot 10{,}00}{9{,}60} = 0{,}1042 \text{ моль/л.}$$

Ответ: c(HCl) = 0,1042 моль/л.

Задача № 2

Навеска KOH растворена в мерной колбе на 200 мл. Вычислите массу KOH в растворе, если на титрование 10,00 мл этого раствора израсходовано 12,40 мл раствора HCl с T(HCl) = 0,00420 г/мл.

Решение:

1) Выражаем T(HCl) через c(HCl) по формуле:

$$T(\mathrm{HCl}) = \frac{c(\mathrm{HCl})\cdot M(\mathrm{HCl})}{1000}, \text{ отсюда}$$

$$c(\mathrm{HCl}) = \frac{T(\mathrm{HCl})\cdot 1000}{M(\mathrm{HCl})}; \qquad c(\mathrm{HCl}) = \frac{0{,}00420\cdot 1000}{36{,}5} = 0{,}1151 \text{ моль/л.}$$

2) Вычисляем c(KOH), используя закон эквивалентов:

$c(\mathrm{HCl})\cdot V_{\text{пип}}(\mathrm{HCl}) = c(\mathrm{KOH})\cdot V_{\text{пип}}(\mathrm{KOH})$,

где $V_{\text{пип}}$(KOH) – объем раствора KOH, взятый для титрования;

$V_{\text{пип}}$(HCl) – объем раствора HCl, пошедший на эквивалентное взаимодействие с KOH.

$$c(\mathrm{KOH}) = \frac{c(\mathrm{HCl})\cdot V_{\text{пип}}(\mathrm{HCl})}{V_{\text{пип}}(\mathrm{KOH})}; \quad c(\mathrm{KOH}) = \frac{0{,}1151\cdot 12{,}40}{10{,}00} = 0{,}1427 \text{ моль/л}.$$

3) Вычисляем массу KOH, содержащуюся в 200 мл раствора, используя формулу:

$$c(\mathrm{KOH}) = \frac{m(\mathrm{KOH})\cdot 1000}{M(\mathrm{KOH})\cdot V_{\text{р-ра}}}; \quad m(\mathrm{KOH}) = \frac{c(\mathrm{KOH})\cdot M(\mathrm{KOH})\cdot V_{\text{р-ра}}}{1000};$$

$$m(\mathrm{KOH}) = \frac{0{,}1427\cdot 56\cdot 200}{1000} = 1{,}5982 \ (г).$$

Ответ: m(KOH) = 1,5982 г.

Задача № 3

Вычислите массовую долю KOH в исследуемом растворе, если на титрование навески KOH массой 0,8864 г, содержащей индифферентные примеси, израсходовано 30,60 мл 0,5М раствора HCl.

Решение:

1) Записываем закон эквивалентов и вычисляем массу KOH:

$$\frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \Rightarrow m(\text{KOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{KOH})}{1000},$$

где V(HCl) – объем раствора HCl, пошедший на титрование.

$$m(\text{KOH}) = \frac{0{,}5 \cdot 30{,}60 \cdot 56}{1000} = 0{,}8568 \text{ г}.$$

1) Вычисляем массовую долю KOH в навеске:

$$\omega(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH}) \cdot 100\,\%}{m_{\text{навески}}(\text{KOH})}; \quad \omega(\text{KOH}) = \frac{0{,}8568 \cdot 100}{0{,}8864} = 96{,}66\,\%.$$

Ответ: ω(KOH) = 96,66%.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Чему равна молярная концентрация эквивалента серной кислоты, если массовая доля ее в растворе равна 43,62% (ρ = 1,335 г/мл).
   ***Ответ*:** 11,88 моль/л.
2. В каком объеме раствора следует растворить навеску декагидрата тетрабората натрия массой 4,7672 г, чтобы получить раствор с молярной концентрацией эквивалента соли 0,1000 моль/л? ***Ответ*:** 250 мл.
3. 5,0 г дигидрата щавелевой кислоты растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. 10,00 мл полученного раствора перенесли в мерную колбу вместимостью 100,00 мл и довели до метки дистиллированной водой. 10,00 мл второго раствора оттитровали 12,15 мл раствора гидроксида натрия. Вычислите молярную концентрацию раствора титранта.
   Ответ: 0,03264 моль/л.
4. Вычислите массу муравьиной кислоты, содержащуюся в растворе, если на его титрование было израсходовано 12,25 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,3550 моль/л. ***Ответ*:** 0,2002 г.
5. Навеску гидроксида кальция массой 1,5000 г, содержащую индифферентные примести, растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли объемом 20,00 мл было израсходовано 15,20 мл раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,2399 моль/л. Вычислите массовую долю (%) гидроксида кальция в образце. ***Ответ*:** 90,06%.
6. Сколько мг NaOH содержится в растворе, если на нейтрализацию его идет 20,00 мл 0,2210 н. раствора серной кислоты? ***Ответ*:** m(NaOH) = 176,8 мг.
7. Для стандартизации раствора HCl навеску буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) массой 0,2560 г растворили в колбе. На титрование полученного раствора затраче-

но 13,16 мл раствора HCl. Вычислите молярную концентрацию раствора HCl. ***Ответ*:** c(HCl) = 0,1020 моль/л.

8. Какой объем раствора с массовой долей H_2SO_4 10% (ρ = 1,07 г/мл) потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 16,0 г NaOH?
   ***Ответ*:** $V(H_2SO_4)$ = 183 мл.
9. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора H_2SO_4, если на титрование 0,2000 г химически чистой Na_2CO_3 идет 40,60 мл H_2SO_4.
   ***Ответ*:** $c_{экв.}(H_2SO_4)$ = 0,0929 моль/л.
10. Рассчитайте массовую долю буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) в образце ее, если на титрование навески массой 0,8750 г идет 20,40 мл 0,2120 н. раствора HCl. ***Ответ*:** $w(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$ = 94,32%.
11. Для определения содержания гидроксида бария анализируемый раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели дистиллированной водой до метки. На титрование 5,00 мл полученного раствора затрачено 14,33 мл 0,1050 М раствора HCl. Вычислите массу гидроксида бария в анализируемом растворе. ***Ответ*:** $m(Ba(OH)_2)$ = 2,57 г.
12. Для нейтрализации 20,00 мл 0,1 н. раствора кислоты потребовалось 8,00 мл раствора NaOH. Сколько граммов NaOH содержит 1 л этого раствора?
    ***Ответ*:** m(NaOH) = 10 г.
13. Имеется раствор, в 1 л которого содержится 18,9 г HNO_3 и раствор, содержащий в 1 л 3,2 г NaOH. В каком объемном отношении нужно смешать эти растворы для получения раствора, имеющего нейтральную реакцию?
    ***Ответ*:** 1 : 3,75.

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Приготовление рабочего раствора хлороводородной кислоты (ацидиметрия)

Цели работы: Закрепить навыки работы с мерной посудой, умения готовить растворы заданной концентрации методом разбавления и овладеть способом прямого титрования.

Необходимая посуда и реактивы: Мерные цилиндры вместимостью 10 и 25 мл; мерная колба вместимостью 250 мл; пипетки Мора на 10 мл; бюретка на 25 мл, колбы конические для титрования на 100 мл, стаканчик на 50 мл, растворы хлороводородной кислоты (концентрированный) и тетрабората натрия (титрованный), индикатор метилрот.

Порядок выполнения работы.

1. Приготовление 0,1 н. рабочего раствора соляной кислоты

Объем концентрированной соляной кислоты, необходимый для приготовления 250 мл 0,1М раствора HCl, определите следующим образом.

1) Измерьте плотность исходного (концентрированного) раствора HCl при помощи ареометра (денсиметра) и по справочной таблице (приложение 1) найдите массовую долю кислоты в растворе w(HCl).

2) Рассчитайте молярную концентрацию кислоты в исходном (концентрированном) растворе по формуле:

$$c_{\text{конц}}(\text{HCl}) = \frac{w(\text{HCl}) \cdot \rho(\text{HCl}) \cdot 10}{\text{M(HCl)}},$$

где ρ(HCl) – плотность исходного (концентрированного) раствора HCl, г/мл;

M(HCl) – молярная масса эквивалента HCl, г/моль;

ω(HCl) – массовая доля (%) HCl в исходном (концентрированном) растворе.

3) Рассчитайте объем исходного (концентрированного) раствора HCl, необходимый для приготовления 250 мл 0,1М раствора HCl по формуле:

$$V_{\text{конц}} = \frac{V_{\text{разб}} \cdot c(\text{HCl})}{c_{\text{конц}}(\text{HCl})} \text{ мл},$$

где $V_{\text{разб}}$ – объем приготовляемого раствора HCl, мл;

c(HCl) – молярная концентрация HCl приготовляемого раствора;

$c_{\text{конц}}$(HCl) – молярная концентрация HCl исходного (концентрированного) раствора.

4) В мерную колбу на 250 мл налейте около 100 мл дистиллированной воды, отмерьте при помощи мерного цилиндра рассчитанный объем концентрированного раствора ($V_{\text{конц}}$) и осторожно вылейте его в мерную колбу, ополосните мерный цилиндр 2-3 раза дистиллированной водой, сливая промывную жидкость в ту же колбу, затем доводите объем раствора до 250 мл дистиллированной водой. Полученный раствор тщательно перемешайте и определите точную концентрацию HCl в полученном растворе стандартизацией.

2. Установка концентрации соляной кислоты по тетраборату натрия

В основе метода стандартизации рабочего раствора HCl лежат следующие реакции:

а) гидролиз тетрабората натрия (бура):

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftarrows 2NaOH + 4H_3BO_3$$

с образованием эквивалентного количества щелочи, которую и оттитровывают раствором HCl в присутствии индикатора метилрота;

б) взаимодействие образованной щелочи с хлороводородной кислотой:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

Суммарно уравнение реакции имеет вид:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3.$$

Отбор проб для титрования (метод пипетирования).

Для установки концентрации соляной кислоты отберите при помощи пипетки 10,00 мл раствора тетрабората натрия (точно известной концентрации) и, количественно без потерь, перенесите в коническую колбу для титрования емкостью ~150 мл, предварительно ополоснув пипетку этим раствором (см. технику работы с пипеткой стр. 36-37).

Титрование аликвотных частей раствора тетрабората натрия соляной кислотой.

Титрование тетрабората натрия как соли, образованной катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, ведут в присутствии метилрота, интервал перехода окраски которого лежит в пределах pH 4,4–6,2.

Бюретку емкостью 25,00 мл укрепите в штативе так, чтобы она приняла вертикальное положение. Если бюретка была перед употреблением заполнена доверху водой, то сначала слейте воду. Затем бюретку ополосните 2-3 раза небольшим объемом (2-3 мл) приготовленного раствора HCl, который слейте в стакан для слива. Подготовленную бюретку заполните раствором кислоты, удалите пузырек воздуха из нижнего оттянутого конца бюретки (рис. 24 в). Лишь перед самым началом титрования установите уровень кислоты на нулевое деление, осторожно сливая избыток кислоты из бюретки в подставленный стакан.

После этого приступите к титрованию, для чего в приготовленную коническую колбу, содержащую раствор тетрабората натрия, прилейте 1-2 капли метилрота. Подставьте колбу под бюретку, кончик бюретки опустите в горло колбы (см. правила работы с бюреткой, стр. 37-38) и нажмите на бусинку в нижней части бюретки.

По мере вытекания раствора из бюретки содержимое колбы непрерывно перемешивайте плавными круговыми движениями. Сначала кислоту приливайте быстро, а затем медленно по каплям. Титрование прекратите в тот момент, когда прибавление очередной капли раствора кислоты вызывает появление оранжевой окраски индикатора.

Титрование повторите не менее трех раз.

После окончания каждого титрования отсчитайте по шкале бюретки объем израсходованной на титрование кислоты и снова заполните бюретку раствором кислоты до нулевого деления. Результаты титрования, с точностью до сотых долей миллиметра, занесите в таблицу:

Объем кислоты, затраченный на титрование, мл			Средний объем кислоты, мл	Концентрация кислоты	
V_1	V_2	V_3	$V_{ср}$	c(HCl)	T(HCl)

Титрование считают законченным, если результаты трех титрований расходятся не более, чем на ±0,10 мл.

Вычисление концентрации соляной кислоты.

В вычислениях используйте средний объем соляной кислоты, рассчитанный как среднее арифметическое близко сходящихся результатов титрования:

$$V_{ср} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ мл,}$$

Молярную концентрацию и титр соляной кислоты в растворе рассчитайте по формуле:

$$c(\text{HCl}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{ср}}(\text{HCl})} \text{ моль/л},$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000} \text{ г/мл},$$

где $V(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$ – объем тетрабората натрия, взятый для титрования;

$c(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$ – молярная концентрация эквивалента тетрабората натрия, моль/л;

$V_{ср}(HCl)$ – средний объем соляной кислоты, пошедший на титрование, мл;

$M(HCl)$ – молярная масса соляной кислоты, г/моль.

Обратите внимание, что молярная концентрация эквивалента HCl равна молярной концентрации HCl, а молярная масса эквивалента HCl равна молярной массе HCl, так как HCl – кислота одноосновная и фактор эквивалентности равен 1.

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Определение содержания аммиака в водном растворе

Цели работы*:* продолжить приобретение практических умений работы с мерной посудой, проведения титрования и экспериментально определить содержание аммиака в водных растворах способом прямого титрования.

Необходимая посуда и реактивы: Пипетки Мора на 10 мл, бюретка на 25 мл, колбы конические для титрования на 100 мл, стакан на 100 мл, растворы аммиака и соляной кислоты (с установленной концентрацией), индикатор метилрот.

Сущность метода: Содержание аммиака в водном растворе определяют методом ацидиметрического титрования, используя соляную кислоту с установленным титром.

Взаимодействие аммиака с соляной кислотой описывается уравнением:

$$NH_3 \cdot H_2O + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

$$NH_3 \cdot H_2O + H^+ = NH_4^+ + H_2O.$$

Титрование слабого основания сильной кислотой проводят в присутствии индикатора метилрота (интервал pH перехода окраски 4,4-6,2).

Порядок выполнения работы.

1. Получите у преподавателя раствор аммиака с неизвестной концентрацией.
2. Заполните бюретку раствором HCl с точно известной молярной концентрацией, предварительно ополоснув ее 2-3 раза раствором HCl.
3. С помощью пипетки перенесите 10,00 мл исследуемого раствора аммиака в коническую колбу на 100 мл, добавьте 1-2 капли индикатора метилрота и проведите титрование до состояния эквивалентности (окрашивание раствора в оранжевый цвет).

   Титрование повторите не менее трех раз, результаты титрования не должны отличаться более чем на ±0,10 мл. Результаты титрования (с точностью до сотых) занесите в таблицу:

Объем кислоты, затраченный на титрование, мл			Средний объем кислоты, мл	Содержание аммиака, г/1000 мл
V_1	V_2	V_3	$V_{ср.}$	$m(NH_3)$

4. По результатам титрования рассчитайте содержание аммиака в 1 л исследуемого раствора, используя следующую формулу:

$$m(\mathrm{NH_3}) = \frac{V_{ср}(\mathrm{HCl}) \cdot c(\mathrm{HCl}) \cdot M(\mathrm{NH_3}) \cdot V_{колбы}(л)}{1000 \cdot V_{пипетки}},$$

где $V_{ср}$(HCl) – средний объем соляной кислоты, пошедший на титрование, мл;

c(HCl) – молярная концентрация соляной кислоты, моль/л;

$M(NH_3)$ – молярная масса аммиака равная 17 г/моль;

$V_{пипетки}$ – объем раствора аммиака, взятый для титрования, мл;

$V_{колбы}$ – объем раствора, в котором определяют содержание аммиака, л.

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

4.3.2. Оксидиметрия

Методы оксидиметрии (редокс-методы) широко используются для изучения механизма ферментативных и других биохимических процессов, для определения содержания токсических веществ, загрязняющих биосферу (*например*, свинца, мышьяка и их соединений, органических веществ), для определения веществ, входящих в состав лекарственных препаратов или содержащихся в жидких средах живых организмов (в крови, моче, лимфе). Применение оксидиметрических методов позволяет непрерывно контролировать изменение

концентрации веществ в ходе многих технологических процессов и оптимальные условия их протекания.

Редокс-методы основаны на использовании реакций с переносом электронов: $\mathbf{Red_1 + Ox_2 = Ox_1 + Red_2}$

Восстановленная форма одного вещества (Red_1), отдавая электроны, переходит в окисленную форму (Ox_1) того же вещества. Образуется сопряженная окислительно-восстановительная пара Ox_1/Red_1.

Окисленная форма другого вещества (Ox_2), принимая электроны, переходит в восстановленную форму (Red_2) того же вещества. Образуется другая окислительно-восстановительная пара Ox_2/Red_2.

Таким образом, в окислительно-восстановительной реакции участвуют не менее двух сопряженных окислительно-восстановительной пар.

Мерой окислительно-восстановительных свойств веществ является окислительно-восстановительный (ОВ) потенциал ($\varphi(Ox/Red)$). Поскольку в справочной литературе значение ОВ-потенциала приводится на переход окисленной формы вещества в восстановленную, то в современной литературе он называется восстановительным (редокс) потенциалом и, как правило, обозначается φ_r. Однако, в СИ при с.у. ОВ-потенциал обозначается E^o (φ° и E^o – справочные величины).

Сравнивая потенциалы ОВ-пар, участвующих в ОВР, можно заранее определить направление самопроизвольного протекания реакции.

> ОВР самопроизвольно протекает в направлении превращения сильного окислителя в слабый восстановитель; сильного восстановителя в слабый окислитель.

Чем больше величина ОВ-потенциала окислительно-восстановительной пары, тем более сильные окислительные свойства она проявляет за счет своей окисленной формы, и наоборот, чем меньше величина ОВ потенциала, тем более сильные восстановительные свойства проявляет ОВ пара за счет своей восстановленной формы. Поэтому в редоксиметрии в качестве титрантов применяют такие окислители (Ox_2), стандартные ОВ потенциалы окислительно-восстановительных пар которых имеют как можно более высокие значения, тем самым с их помощью можно оттитровывать большее число восстановителей (Red_1). Например: $\varphi^o(MnO_4^-, H^+, Mn^{2+}) = +1{,}51$ В; $\varphi^o(Ce^{4+}, Ce^{3+}) = +1{,}44$В; $\varphi^o(Cr_2O_7^{2-}, H^+, Cr^{3+}) = +1{,}33$ В и др.

Если определяемые вещества – окислители (Ox_2), то в качестве титрантов применяют восстановители, стандартный ОВ потенциал редокс-пар которых имеет по возможности минимальное значение, например, $\varphi^o(I_2/I^-) = +0{,}54$ В; $\varphi^o(S_4O_6^{2-}, S_2O_3^{2-},) = +0{,}09$ В и т.д.

Условия окислительно-восстановительного титрования

Реакции, применяемые в оксидиметрии должны отвечать следующим требованиям:

1. реакции должны протекать практически до конца. Окислительно-восстановительная (ОВ) реакция протекает тем полнее, чем больше константа равновесия, которая определяется по уравнению:

$$\lg K = \frac{n(\varphi_1^o - \varphi_2^o)}{0{,}059},$$

   где φ_1^o и φ_1^o – стандартные ОВ потенциалы соответствующих редокс-пар, участвующих в данной ОВ реакции;
   n – число электронов, отдаваемых восстановителем окислителю;
2. реакция должна протекать достаточно быстро при комнатной температуре. В случае медленно протекающих ОВ реакций растворы нагревают, чтобы ускорить ход реакции;
3. реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть исключены;
4. конечная точка титрования должна определяться точно и однозначно либо с индикаторами, либо без индикаторов.

Редокс-индикаторы – это индикаторы, способные окисляться или восстанавливаться с изменением окраски в точке эквивалентности или вблизи ее.

Перманганатометрия

Из всех оксидметрических методов анализа наиболее широко в медицинской и санитарно-гигиенической практике применяется перманганатометрия.

Метод перманганатометрии применяется для определения содержания мочевой кислоты в моче, сахара, ионов кальция в сыворотке крови. С помощью этого метода определяют содержание некоторых витаминов в водных растворах, а также активность некоторых ферментов, *например*, каталазы.

Метод перманганатометрии также используется для оценки загрязнения биосферы (загрязнение воды, воздуха, почвы). Так, в санитарно-гигиенической практике методом перманганатометрии определяется количество органических загрязнений в атмосфере, окисляемость бытовых и сточных вод.

Данный метод может быть использован для определения содержания соединений железа(II) в растворах, которые применяются для профилактики и лечения таких заболеваний, как анемий, а также для определения концентрации пероксида водорода.

Интересно отметить, что взаимодействие перманганата калия с пероксидом водорода в кислой среде:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 4H_2O$$

известно более 120 лет. Прием внутрь перманганата калия влечет за собой химический ожог слизистых оболочек ротовой полости, пищевода и желудка. Для промывания желудка при отравлении перманганатом калия рекомендуется использовать смесь, состоящую из 2 л теплой воды, 100 мл 3% раствора пероксида водорода и 200 мл 3% раствора уксусной кислоты.

В то же время перманганат калия применяют при отравлении различными органическими соединениями для окисления их в менее токсичные вещества (например, морфин окисляется в малотоксичный гидроксиморфин).

Хлорактивные вещества и перманганат калия используются в медицине как дезинфицирующие средства, а в военном деле – для дегазации отравляющих веществ.

Перманганатометрия – метод титриметрического анализа, в котором в качестве титранта-окислителя используется раствор перманганата калия.

Ион MnO_4^- проявляет окислительные свойства в кислой, нейтральной и щелочной средах, восстанавливаясь соответственно до катиона Mn^{2+} (бесцветные ионы), молекулы MnO_2 (бурый осадок) и аниона MnO_4^{2-} (зеленый раствор, буреющий на воздухе).

В перманганатометрии титрование проводят в сильнокислой среде, что обусловлено:

1) наиболее сильными окислительными свойствами перманганата калия обладает в кислой среде (концентрация ионов водорода 1-2 моль/л):

   $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$; $\varphi^o(MnO_4^-, H^+, Mn^{2+}) = +1{,}51$ В.

   Для сравнения в нейтральной среде:

   $MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$; $\varphi^o(MnO_4^-/MnO_2) = +0{,}60$ В.

   Образующийся бурый осадок MnO_2 затрудняет фиксацию конечной точки титрования, кроме того он обладает развитой поверхностью и может адсорбировать определяемое вещество.

   В щелочной среде: $MnO_4^- + 1e = MnO_4^{2-}$, $\varphi^o(MnO_4^-, MnO_4^{2-}) = +0{,}56$ В.

   Образующийся манганат ион MnO_4^{2-} затрудняет фиксацию конечной точки титрования, т.к. имеет зеленый цвет. Кроме того, манганат-ион взаимодействует с водой с образованием бурого осадка, что также искажает результаты титрования:

   $$3MnO_4^{2-} + 2H_2O = 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 4OH^-.$$

   Для создания сильнокислой среды используют серную кислоту. Азотную кислоту не применяют, т.к. она сама является сильным окислителем и может окислять определяемое вещество.

   Хлороводородную кислоту также не применяют, т.к. хлорид-ионы окисляются перманганат-ионами до молекулярного хлора:

   $$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- = 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O;$$

2) возможностью четко фиксировать конечную точку титрования по исчезновению фиолетовой окраски в точке эквивалентности, что позволяет не использовать посторонний индикатор;

3) отсутствием необходимости применения повышенных температур, поскольку реакции протекают с достаточной скоростью, за исключением реакции перманганат-иона с оксалатами и щавелевой кислотой, которую проводят при нагревании раствора.

Количественные расчеты в перманаганатометрии, как и в оксидиметрии и других методах титриметрического анализа, основаны на законе эквивалентов.

Молярная масса эквивалента реагирующего вещества А (окислителя или восстановителя) вычисляется по формуле: $M(\frac{1}{z}A) = \frac{M(A)}{z}$,

где z – число электронов, принятых или отданных одной реальной частицей (молекулой, атомом или ионом) окислителя или восстановителя.

Обучающие задачи

Задача № 1

Определите возможность самопроизвольного протекания ОВ реакции при стандартных условиях: $KI + FeCl_3 \rightleftarrows I_2 + KCl + FeCl_2$.

Решение:

1. Определяем степени окисления атомов всех элементов и составим две окислительно-восстановительные пары:

   $KI^- + Fe^{3+}Cl_3^- \rightleftarrows I_2^0 + K^+Cl^- + Fe^{2+}Cl_2^-$

   I_2 – окисленная форма, I^- – восстановленная форма, следовательно первая редокс-пара – I_2, I^-.

   Fe^{3+} – окисленная форма, Fe^{2+} – восстановленная форма, следовательно вторая редокс-пара – Fe^{3+}, Fe^{2+}.
2. По справочнику находим значения стандартных ОВ потенциалов:

   $\varphi^o(I_2/I^-) = +0{,}54$ В; $\varphi^o(Fe^{3+}, Fe^{2+}) = +0{,}77$ В.
3. Определяем окислитель и восстановитель. Т.к. $\varphi^o(Fe^{3+}, Fe^{2+}) > \varphi^o(I_2, I^-)$ (0,77 > 0,54), следовательно, окисленная форма второй ОВ пары Fe^{3+} – окислитель, а восстановленная форма первой ОВ пары I^- – восстановитель.
4. Определяем направление самопроизвольного протекания ОВ реакции. ОВ реакция самопроизвольно протекает в направлении превращения сильного окислителя в слабый восстановитель ($Fe^{3+} + 1e \rightarrow Fe^{2+}$);

   сильного восстановителя в слабый окислитель ($2I^- - 2e \rightarrow I_2$),

   т.е. при с.у. самопроизвольно идет реакция:

   $KI + FeCl_3 \rightarrow I_2 + KCl + FeCl_2$.
5. ЭДС реакции рассчитываем по уравнению:

   $E^o = \varphi^o(\text{ок-ля}) - \varphi^o(\text{вос-ля})$; $E^o = +0{,}77 - 0{,}54 = +0{,}23$ В; $E^o > 0$.

Ответ: реакция при с.у. самопроизвольно протекает слева направо.

Задача № 2

Какой объем раствора с молярной концентрацией эквивалента $KMnO_4$, равной 0,05 моль/л, израсходуется на титрование 0,0898 г $Na_2C_2O_4$ в кислой среде?

Решение:

1. Записываем уравнение реакции:

   $5Na_2C_2O_4+2KMnO_4+8H_2SO_4=2MnSO_4+K_2SO_4+10CO_2\uparrow+8H_2O+5Na_2SO_4$

   $C_2O_4^{2-} - 2e \rightarrow 2CO_2$
2. В соответствии с законом эквивалентов $n_{эк}(KMnO_4) = n_{эк}(Na_2C_2O_4)$ определяем объем $KMnO_4$:

$$c(\frac{1}{5}5KMnO_4)\cdot V(KMnO_4) = \frac{m(Na_2C_2O_4)}{M(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4)}$$, следовательно

$$V(KMnO_4) = \frac{m(Na_2C_2O_4)}{M(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4)\cdot c(\frac{1}{5}KMnO_4)};$$

$$V(KMnO_4) = \frac{0{,}0898\cdot 10^3}{67{,}0\cdot 0{,}05} = 26{,}80 \text{ мл.}$$

Ответ: $V(KMnO_4) = 26{,}80$ мл.

Задача № 3

На титрование 10 мл раствора $H_2C_2O_4$ с молярной концентрацией эквивалента $H_2C_2O_4$ равной 0,02 моль/л израсходовано 12,6 мл раствора $KMnO_4$ в сильнокислой среде. Вычислите молярную концентрацию эквивалента $KMnO_4$ в растворе.

Решение:

1. Записываем уравнение реакции:

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O + K_2SO_4$$

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

$$H_2C_2O_4 - 2e = 2CO_2\uparrow + 2H^+$$

2. Используя закон эквивалентов

$$c(\frac{1}{5}KMnO_4)\cdot V(KMnO_4) = c(\frac{1}{2}H_2C_2O_4)\cdot V(H_2C_2O_4),$$

рассчитываем:

$$c(\frac{1}{5}KMnO_4) = \frac{c(\frac{1}{2}H_2C_2O_4)\cdot V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)};$$

$$c(\frac{1}{5}KMnO_4) = \frac{10\cdot 0{,}02}{12{,}6} = 0{,}0159 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $c(\frac{1}{5}KMnO_4) = 0{,}0159$ моль/л.

Задача № 4

Вычислите титр раствора пероксида водорода и его содержание в 200 мл раствора, если на титрование 2,00 мл этого раствора пошло 4,84 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента равной 0,05 моль/л.

Решение:

1. Записываем уравнение реакции:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

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

$$H_2O_2 - 2e \rightarrow O_2 + 2H^+$$

2. Используя закон эквивалентов записываем:

$$m(H_2O_2) = \frac{c(\frac{1}{5}KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M(\frac{1}{2}H_2O_2)}{V(H_2O_2)} \cdot \frac{V_{колбы}}{1000};$$

$$m(H_2O_2) = \frac{0{,}05 \cdot 4{,}84 \cdot 17 \cdot 200}{2 \cdot 1000} = 0{,}4114 \text{ г.}$$

3. $T(H_2O_2) = \frac{m(H_2O_2)}{V_{р\text{-}ра}}$; $T(H_2O_2) = \frac{0{,}4114}{200} = 0{,}00206$ г/мл.

Ответ: $m(H_2O_2) = 0{,}4114$ г; $T(H_2O_2) = 0{,}00206$ г/мл.

Задача № 5

На титрование раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ израсходовано 15,00 мл раствора $KMnO_4$, $T(KMnO_4/H_2C_2O_4) = 0{,}00670$ г/мл. Определите массу безводной щавелевой кислоты в исследуемом растворе.

Решение:

Согласно определению титра раствора по определяемому веществу:

$m(H_2C_2O_4) = T(KMnO_4/H_2C_2O_4) \cdot V(KMnO_4)$;

$m(H_2C_2O_4) = 0{,}00670 \cdot 15{,}00 = 0{,}1005$ г.

Ответ: $m(H_2C_2O_4) = 0{,}1005$ г.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Вычислите молярную массу эквивалентов окислителей и восстановителей в следующих реакциях:

   а) $H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

   б) $FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO + K_2SO_4 + H_2O$.

   Ответ: а) $M(\frac{1}{5}KMnO_4) = 31{,}6$ г/моль; $M(\frac{1}{2}H_2S) = 17$ г/моль; б) $M(FeSO_4) = 152$ г/моль; $M(\frac{1}{3}HNO_3) = 21$ г/моль.

2. Определите, можно ли окислить медь концентрированными и разбавленными растворами азотной кислоты, если $\varphi^o(Cu^{2+}/Cu) = +0{,}34$ В; $\varphi^o(NO_3^-/NO_2) = 0{,}8$ В; $\varphi^o(NO_3^-/NO) = +0{,}96$ В? Ответ поясните, напишите уравнения реакций.

   Ответ: окислить можно и концентрированным и разбавленным растворами азотной кислоты.

3. Вычислите, какая масса $KMnO_4$ потребуется для приготовления 200 мл раствора с титром 0,015804 г/моль (среда кислая). ***Ответ***: $m(KMnO_4) = 3{,}1608$ г.

4. На титрование 0,03350 г $Na_2C_2O_4$ израсходовано 12,50 мл раствора $KMnO_4$. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр $KMnO_4$ в растворе. ***Ответ***: $c(KMnO_4) = 0{,}03998$ моль/л; $T(KMnO_4) = 0{,}001264$ г/мл.

5. На титрование раствора $FeSO_4$ израсходовано 15,00 мл раствора $KMnO_4$, $c(\frac{1}{5}KMnO_4) = 0{,}09$ моль/л; Определите массу ионов железа (II) в растворе.

   Ответ: $m(Fe^{2+}) = 0{,}07504$ г.

6. На титрование 10 мл раствора, содержащего H_2O_2, израсходовано 9,80 мл 0,02 н. раствора $KMnO_4$ в сильнокислой среде. Вычислите массу H_2O_2 в 100 мл раствора. ***Ответ***: $m(H_2O_2) = 0{,}1667$ г.
7. Вычислите молярную концентрацию эквивалента перманганата калия в растворе, если на титрование 5,00 мл этого раствора в сильнокислой среде израсходовано 2,00 мл раствора H_2O_2 с $T = 0{,}00206$ г/мл.
   Ответ: $c(KMnO_4) = 0{,}0485$ моль/л.
8. Вычислите массовую долю пероксида водорода в растворе, если на титрование 10,00 мл этого раствора израсходовано 9,8 мл 0,02М раствора $KMnO_4$ в сильнокислой среде (плотность раствора H_2O_2 принять равной 1 г/мл). ***Ответ***: $w(H_2O_2) = 0{,}83\%$.
9. Определите, в каком направлении могут самопроизвольно протекать реакции. Ответ поясните. Рассчитайте значение ЭДС:
   а) $2Mn^{2+} + 5Br_2 + 8H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + 10Br^- + 16H^+$, если
   $\varphi^o(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1{,}51$ В; $\varphi^o(Br_2/2Br^-) = +1{,}06$ В;
   б) $PbO_2 + KI + H_2SO_4 \rightleftarrows I_2 + K_2SO_4 + PbSO_4 + H_2O$, если
   $\varphi^o(I_2/2I^-) = +0{,}54$ В; $\varphi^o(PbO_2/Pb^{2+}) = +1{,}68$ В.

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Определение содержания пероксида водорода в водных растворах методом перманганатометрии

Цели работы: овладеть практическими приемами перманганатометрического титрования на примере определения пероксида водорода в аптечных препаратах.

Необходимая посуда и реактивы: электроплитка, технические весы, мерный цилиндр вместимостью на 500 мл, темная склянка на 500 мл, пипетка Мора на 10 мл, коническая колба для титрования на 100 мл, бюретка на 25 мл, стакан для слива, раствор серной кислоты (1:4), титрованный раствор щавелевой кислоты, анализируемый раствор пероксида водорода, сухая соль перманганата калия.

Сущность метода: Содержание пероксида водорода в водных растворах определяют перманганатометрическим методом, используя перманганат калия с установленной концентрацией.

Взаимодействие пероксида водорода с $KMnO_4$ описывается уравнением:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 5O_2 + 2MnSO_4 + 8H_2O + K_2SO_4$$

$$\begin{array}{lcl} MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & \Big| \; 2 & \varphi^o(MnO_4^-, Mn^{2+}) = +1{,}51 \text{ В} \\ O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2 & \Big| \; 5 & \varphi^o(O_2, H_2O_2) = +0{,}68 \text{ В} \\ \hline 2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2 & & \end{array}$$

Порядок выполнения работы.

1. Приготовление титранта 0,1 н. раствора $KMnO_4$.

$KMnO_4$, как сильный окислитель, легко восстанавливается органическими веществами (бумага, резина, пыль и др.) до MnO_2, поэтому твердый перманганат калия и его растворы содержат примесь MnO_2, каталитически ускоряющую процесс разложения $KMnO_4$:

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

Такое же воздействие оказывает прямой солнечный свет. Поэтому вначале готовят раствор $KMnO_4$ приблизительной концентрации.

Обычно применяют 0,1 н. растворы. Для приготовления 0,5 л 0,1 н. раствора взвесьте на технохимических весах следующую навеску $KMnO_4$:

$$m(KMnO_4) = V(KMnO_4)\cdot c(\tfrac{1}{5}KMnO_4)\cdot M(\tfrac{1}{5}KMnO_4),$$

где $V(KMnO_4)$ – объем раствора $KMnO_4$, л;

$c(\frac{1}{5}KMnO_4)$ – молярная концентрация эквивалента $KMnO_4$, моль/л;

$M(\frac{1}{5}KMnO_4)$ – молярная масса эквивалента $KMnO_4$, г/моль;

$M(\frac{1}{5}KMnO_4) = \frac{KMnO_4}{5} = \frac{158}{5} = 31{,}6$ г/моль.

$m(KMnO_4) = 0{,}5\cdot 0{,}1\cdot 31{,}6 = 1{,}58$ г.

Навеску $KMnO_4$ перенесите в темную склянку, прибавьте 1 л свежеприготовленной дистиллированной воды и выдержите в течение недели. После этого осадок MnO_2 отделите фильтрованием и устанавите точную концентрацию раствора $KMnO_4$.

2. Стандартизация титранта - установка концентрации раствора $KMnO_4$ по щавелевой кислоте ($H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$)

В качестве установочных веществ в перманганатометрии используют щавелевую кислоту и ее соли: оксалат натрия и оксалат аммония.

Реакцию между щавелевой кислотой и перманганатом калия в кислой среде можно представить следующим уравнением:

$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O + K_2SO_4$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad | 2 \quad \varphi^o(MnO_4^-, H^+, Mn^{2+}) = +1{,}51$ В

$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2C_2O_4 \quad | 5 \quad \varphi^o(CO_2/C_2O_4^{2-}) = -0{,}49$ В

$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

Реакция протекает слева направо, так как $\varphi^o(MnO_4^-, H^+, Mn^{2+}) > \varphi^o(CO_2/C_2O_4^{2-})$

Приведенное уравнение отражает только суммарный результат реакции. В действительности механизм реакции чрезвычайно сложен, поэтому воспроизводимые результаты получают только тогда, когда выполняются следующие условия:

1) титрование проводят нагретых до 70-80°С растворов;
2) первые порции раствора прибавляют постепенно, так как они медленно реагируют с щавелевой кислотой. Последующие порции титранта реагируют

все более и более быстро, и, наконец, реакция становится мгновенной. Такое поведение типично для автокаталитических процессов, в которых продукт реакции выступает в качестве катализатора, которым является Mn^{2+};

3) титрование ведут в сильно кислой среде, создаваемой H_2SO_4. При недостатке кислоты идет побочный процесс – выделяется осадок MnO_2;
4) о достижении точки эквивалентности судят по появлению бледно-розовой окраски в результате первых следов избытка титранта.

3. Отбор проб для титрования

Для установки концентрации раствора $KMnO_4$ отберите при помощи пипетки 10,00 мл раствора щавелевой кислоты (точно известной концентрации) и вылейте в коническую колбу на 100 мл. Прилейте 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4) и нагрейте содержимое колбы до 70-80°С (***не кипятить***!).

4. Титрование аликвотных частей раствора щавелевой кислоты перманганата калия

Бюретку промойте раствором $KMnO_4$, а затем установите раствор в бюретке на нулевое деление по верхнему мениску и приступите к титрованию горячего раствора щавелевой кислоты до появления бледно-розовой окраски.

Титрование повторите не менее трех раз. Результаты титрования с точностью до сотых долей миллилитра занесите в таблицу:

Объем раствора $KMnO_4$, затраченный на титрование, мл			Средний объем раствора $KMnO_4$, мл	Концентрация раствора $KMnO_4$	
V_1	V_2	V_3	$V_{ср}(KMnO_4)$	$c(1/5KMnO_4)$	$T(KMnO_4)$

Титрование считают законченным, если результаты трех титрований отличаются не более, чем на ± 0,1 мл.

5. Вычисление концентрации $KMnO_4$ в растворе

Молярную концентрацию эквивалента $KMnO_4$ и титр раствора рассчитайте по формулам:

$$c(\frac{1}{5}KMnO_4) = \frac{c(\frac{1}{2}H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V_{ср}(KMnO_4)};$$

$$T(KMnO_4) = \frac{c_{эк}(KMnO_4) \cdot M(\frac{1}{5}KMnO_4)}{1000},$$

где $c(\frac{1}{2}H_2C_2O_4)$ – молярная концентрация эквивалента щавелевой кислоты, моль/л;

$V(H_2C_2O_4)$ – объем раствора $H_2C_2O_4$, взятый для титрования, мл;

$V_{ср}(KMnO_4)$ – средний объем раствора $KMnO_4$, пошедший на титрование, мл:

$$V_{ср}(KMnO_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3};$$

$M(\frac{1}{5}KMnO_4)$ – молярная масса эквивалента $KMnO_4$, г/моль:

$$M_{эк}(KMnO_4) = \frac{M(KMnO_4)}{5} = 31{,}6 \text{ г/моль.}$$

Титрование водных растворов H_2O_2 рабочим раствором $KMnO_4$

Порядок выполнения работы.

1. Получите у преподавателя раствор пероксида водорода с неизвестной концентрацией.
2. Заполните бюретку раствором $KMnO_4$ с точно известной молярной концентрацией эквивалента.
3. Отберите пипеткой 10,00 мл раствора H_2O_2, предварительно ополоснув ее 2-3 раза небольшим объемом этого раствора, и перенесите в чисто вымытую коническую колбу на 100 мл.
4. Прилейте 10 мл раствора H_2SO_4 (1:4) и оттитруйте раствором $KMnO_4$ до появления бледно-розовой окраски. Повторите опыт не менее трех раз. Результаты титрования не должны отличаться друг от друга более чем на ±0,10 мл.

Объем $KMnO_4$, затраченный на титрование, мл			Средний объем $KMnO_4$, мл	Содержание H_2O_2,	
V_1	V_2	V_3	$V_{ср.}$	$m(H_2O_2)$, г/1000 мл	$\omega(H_2O_2)$, %

5. По результатам титрования рассчитайте содержание H_2O_2 в растворе, используя следующие формулы:

$$m(H_2O_2) = \frac{V_{ср}(KMnO_4) \cdot c(\frac{1}{5}KMnO_4) \cdot M(\frac{1}{2}H_2O_2) \cdot V_{колбы}}{1000 \cdot V_{пипетки}} \text{ г/1000 мл,}$$

$$\omega(H_2O_2) = \frac{m(H_2O_2) \cdot 100}{1000 \cdot \rho(H_2O_2)} \text{ \%,}$$

где $V_{ср}(KMnO_4)$ – средний объем $KMnO_4$, пошедший на титрование, мл:

$$V_{ср.} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3};$$

$c(\frac{1}{5}KMnO_4)$ – молярная концентрация эквивалента $KMnO_4$, моль/л;

$M(\frac{1}{2}H_2O_2)$ – молярная масса эквивалента H_2O_2, г/моль;

$M(\frac{1}{2}H_2O_2) = M(H_2O_2) \cdot f(H_2O_2)$; $M(\frac{1}{2}H_2O_2) = 34 \cdot \frac{1}{2} = 17$ г/моль;

$\rho(H_2O_2)$ – плотность раствора H_2O_2 (принять равной 1 г/мл);

$V_{колбы} = 1000$ мл.

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опытов и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.

5. Расчеты по данным эксперимента.
6. Выводы по работе.

Йодиметрия, йодометрия

Йодиметрия – метод определения восстановителей прямым титрованием стандартным раствором иода, основанный на восстановлении трииодид-иона: $I_3^- + 2e = 3I^-$.

Йодометрия – метод определения окислителей косвенным титрованием (титрование заместителя) иода стандартным раствором тиосульфата натрия.

В основе метода лежит реакция:

$2I^-$ + окислитель (Ox) = I_2 + восстановитель (Red)

Ион I^- – эффективный восстановитель, хотя потенциал ОВ пары и невелик (φ^o = +0,54 В). Однако растворы KI непосредственно не применяются в качестве титрантов, так как они неустойчивы и окисляются кислородом воздуха.

Йод, выделяющийся в качестве заместителя в количестве, эквивалентном количеству вступившего в реакцию окислителя, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$

$2S_2O_3^{2-} - 2e = S_4O_6^{2-}$	1	ок-е, в-ль	$\varphi^o(S_4O_6^{2-}, S_2O_3^{2-})$ = +0,09 В
$I_2 + 2e = 2I^-$	1	в-е, ок-ль	$\varphi^o(I_2, 2I^-)$= +0,54 В

Титранты метода: стандартный раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,01; 0,02; 0,1 моль/л в косвенном титровании и раствор иода в прямом титровании.

Прямое титрование применяется редко, так как I_2 – слабый окислитель и со многими восстановителями реагирует неполно.

Стандартный раствор тиосульфата натрия приготовить по точной навеске нельзя, т.к. кристаллический $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ при хранении обезвоживается. Готовят сначала раствор с приблизительной концентрацией, а затем его стандартизируют по иодату калия KIO_3, бромату калия $KBrO_3$, дихромату калия $K_2Cr_2O_7$ и другим окислителям.

При хранении раствор тиосульфата натрия изменяет свой титр (концентрацию) вследствие:

1) неустойчивости тиосульфат-ионов: $S_2O_3^{2-} + H^+ = HSO_3^- + S\downarrow$;
2) окисления кислородом воздуха: $2S_2O_3^{2-} + O_2 = 2SO_4^{2-} + 2S\downarrow$;
3) разложения тиосульфат ионов на свету и в присутствии микроорганизмов.

Для стабилизации растворов тиосульфата натрия в них вводят небольшое количество карбоната натрия Na_2CO_3 или гидросульфата натрия $NaHSO_4$, что ослабляет деятельность тиобактерий (pH =9-10), т.к. увеличивает pH раствора, устраняет каталитическое действие ничтожных количеств катионов меди(II) за счет связывания их в нерастворимый карбонат. Для защиты растворов от действия прямого солнечного света их хранят в темных или оранжевых склянках, или в темноте.

***Обратите внимание*!** Титр разбавленных растворов $Na_2S_2O_3$ необходимо ежедневно проверять. Если раствор тиосульфата натрия помутнел, то его необходимо вылить, т.к. выпадение серы свидетельствует о существенном и прогрессирующем разложении тиосульфата натрия.

Условия йодиметрического определения

1) Титрование растворов йода ведут на холоду, так как:
   а) йод – вещество летучее;
   б) с увеличением температуры понижается чувствительность крахмала как индикатора.
2) Титрование проводят только в нейтральной среде, так как в щелочной среде йод взаимодействует со щелочами: $I_2 + 2OH^- = IO^- + I^- + H_2O$,
   а в кислой среде KI образует HI, неустойчивую к воздействию света.
3) Для повышения растворимости I_2 в H_2O необходимо применять избыток KI: $I^- + I_2 \rightleftarrows [I_3]^-$.
4) Реакционную смесь хранят в темноте для предотвращения в кислых средах побочной реакции: $4I^- + 4H^+ + O_2 \rightleftarrows I_2 + 2H_2O$.
5) Скорость реакции между окислителем и ионами I^- обычно недостаточна, поэтому к титрованию выделившегося йода приступают только через некоторое время после прибавления окислителя.

Индикаторы. Для определения КТТ (конечной точки титрования) используют следующие способы:

1) *Безиндикаторный*. При иодиметрическом титровании бесцветных растворов собственная желтая окраска иода позволяет определять КТТ.
2) *Индикаторный*. Свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала, который прибавляют в титруемый раствор йода, когда основная часть его уже оттитрована (зеленовато-желтого цвета).
   При добавлении крахмала раствор становится синим и титрование продолжают до перехода синей окраски в светло-зеленую.

Определяемые вещества: йодиметрически определяют Hg_2Cl_2, кофеин, анальгин, аскорбиновую кислоту, метионин, формальдегид, гидразины, сумму пенициллинов в калиевой и натриевой солях бензилпенициллина и другие вещества.

Йодометрически определяют пероксиды: водорода H_2O_2, натрия Na_2O_2, магния MgO_2; перманганат калия, активный хлор в белильной извести, растворенный кислород, медь в медьсодержащих средствах защиты растений, катионы Pb^{2+}, Ba^{2+} и др.

Этот метод также применяется при обследовании источников водоснабжения (например, при анализе на хлорпотребность, при определении растворенного кислорода в воде открытых водоемов по Винклеру, содержания цинка, йода, йодидов), для получения их гигиенической характеристики в целях контроля за улучшением качества воды в полевых условиях при ее обработке и т.д. Основное применение этот метод нашел в гигиене при анализе содержания активного хлора в различных дезинфицирующих препаратах и остаточного активного хлора в воде. Аналогичные работы выполняются и в эпидемиологических исследованиях при определении активности основных обеззара-

живающих растворов: гипохлорита кальция, хлорной извести, монохлорамина Б.

Обучающие задачи

Задача № 1

В мерную колбу вместимостью 250,0 мл поместили навеску белильной извести массой 3,359 г и добавили воды до метки. На иодометрическое титрование 25,00 мл полученного раствора потребовалось 18,29 мл раствора тиосульфата натрия с $T(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ = 0,02453 г/мл. Вычислите массовую долю (%) активного хлора в белильной извести.

Решение:

1. Записываем уравнения реакций:

$CaCl(OCl) + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$

$2OCl^- + 4H^+ + 2e = Cl_2 + 2H_2O$

$2Cl^- - 2e = Cl_2$

$Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2$

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$

2. Рассчитываем молярную концентрацию $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$:

$$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = \frac{T \cdot 1000}{M};$$

$$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = \frac{0{,}02453 \cdot 1000}{248} = 0{,}09891 \text{ моль/л.}$$

3. Вычисляем массу и массовую долю активного хлора:

$$m(Cl_2) = \frac{c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \cdot V(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \cdot M(1/2Cl_2) \cdot V_{колбы}(л)}{V_{пипетки}};$$

$$m(Cl_2) = \frac{0{,}09891 \cdot 18{,}29 \cdot 35{,}5 \cdot 250}{25{,}00 \cdot 1000} = 0{,}642 \text{ г};$$

$$\omega(Cl_2) = \frac{m(Cl_2)}{m_{навески}} \cdot 100\ \%; \qquad \omega(Cl_2) = \frac{0{,}642 \cdot 100}{3{,}359} = 19{,}12\%.$$

Ответ: $\omega(Cl_2)$ = 19,12%.

Задача № 2

Раствор H_2O_2 приготовили разбавлением 25,00 мл 3%-ной перекиси водорода до 250,0 мл. Сколько миллилитров полученного раствора следует взять, чтобы на его титрование после обработки H_2SO_4 и KI израсходовать 25,00 мл 0,1 н. $Na_2S_2O_3$? Плотность растворов H_2O_2 принять равной единице.

Решение:

1. Записываем уравнения реакций:

   а) $H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$;

   б) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$.

2. Рассчитываем молярную концентрацию эквивалента H_2O_2 в исходном растворе:

$$c_{исх.}(\frac{1}{2}H_2O_2)=\frac{\omega\cdot\rho\cdot 10}{M(\frac{1}{2}H_2O_2)};\qquad c_{исх.}(\frac{1}{2}H_2O_2)=\frac{3\cdot 1\cdot 10}{17}=1{,}7647 \text{ моль/л.}$$

3. Рассчитываем молярную концентрацию эквивалента H_2O_2 в разбавленном растворе:

$$c_{исх.}(\frac{1}{2}H_2O_2)\cdot V_{исх.\ р\text{-}ра}=c_{разб.}(\frac{1}{2}H_2O_2)\cdot V_{разб.\ р\text{-}ра};$$

$$c_{разб.}(\frac{1}{2}H_2O_2)=\frac{c_{исх.}(\frac{1}{2}H_2O_2)\cdot V_{исх.\ р\text{-}ра}}{V_{разб.\ р\text{-}ра}};$$

$$c_{разб.}(\frac{1}{2}H_2O_2)=\frac{1{,}7647\cdot 25{,}00}{250{,}0}=0{,}1765 \text{ моль/л.}$$

4. Рассчитываем объем разбавленного раствора H_2O_2. Т.к. в результате реакции (а) выделяется в эквивалентном количестве иод, который оттитровывается раствором $Na_2S_2O_3$, то на основе закона эквивалентов:

$c(Na_2S_2O_3)\cdot V(Na_2S_2O_3) = c_{разб.}(\frac{1}{2}H_2O_2)\cdot V(H_2O_2)\cdot$следует, что

$$V(H_2O_2)=\frac{c(Na_2S_2O_3)\cdot V(Na_2S_2O_3)}{c_{разб.}(\frac{1}{2}H_2O_2)};\quad V(H_2O_2)=\frac{0{,}1\cdot 25{,}00}{0{,}1765}=14{,}16 \text{ мл.}$$

Ответ: $V(H_2O_2)$ = 14,16 мл.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Рассчитайте массу $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ необходимую для приготовления 500 мл 0,02 н. раствора ($f_{экв.}$ = 1). ***Ответ*:** $m(Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O)$ = 2,4800 г.
2. К навеске $K_2Cr_2O_7$ массой 0,1500 г добавили HCl и избыточное количество KI. Выделившийся иод оттитровали 21,65 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента $Na_2S_2O_3$ в растворе.
   ***Ответ*:** $c(Na_2S_2O_3)$ = 0,1414 моль/л.
3. К подкисленному раствору H_2O_2 прибавили избыточное количество KI и несколько капель раствора соли молибдена в качестве катализатора. Выделившийся йод оттитровали 22,40 мл 0,1010 н. $Na_2S_2O_3$ ($f_{экв.}$ = 1). Какая масса H_2O_2 содержалась в растворе? ***Ответ*:** $m(H_2O_2)$ = 0,0385 г.
4. Пробу отбеливающего раствора объемом 20,00 мл разбавили в мерной колбе до 250,0 мл и 50,00 мл этого раствора оттитровали йодометрически, затратив 21,16 мл 0,1241 н. $Na_2S_2O_3$ ($f_{экв.}$ = 1). Рассчитайте концентрацию активного хлора в первоначальном растворе (г/л). ***Ответ*:** 23,2745 г/л.
5. Какой объем хлорной воды, содержащей около 2% хлора, следует взять, чтобы на ее иодометрическое титрование израсходовать около 20,00 мл раствора тиосульфата натрия с $T(Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O)$ = 0,02453 г/мл.
   ***Ответ*:** 3,50 мл.

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Определение концентрации кислорода, растворенного в воде

Цели работы: освоить метод йодометрии, установить концентрацию рабочего раствора тиосульфата натрия. Научиться определять содержание растворенного в воде кислорода йодометрическим методом и оценивать биологическую значимость полученного результата.

Необходимая посуда и реактивы: Колба мерная вместимостью 250 мл, пипетки на 20, 2 мл; коническая колба для титрования на 250, 100 мл; бюретка на 25 мл, часовое стекло, стакан для слива, раствор серной кислоты (1:4), раствор крахмала, сухие соли тиосульфата натрия и дихромата калия, щелочной раствор KI, растворы хлорида или сульфата марганца.

Сущность метода: определение растворенного кислорода основано на способности соединений марганца количественно связывать кислород в щелочной среде.

Важной характеристикой качества природной, питьевой и сточной воды является содержание растворенного в ней кислорода (O_2), который определяется методом заместительного титрования – йодометрии.

При анализе воды протекают последовательные реакции:

$$MnCl_2 + 2KOH = Mn(OH)_2 + 2KCl;$$

$$Mn(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O = MnO_2{\cdot}2H_2O.$$

Количество образовавшегося дигидрата $MnO_2{\cdot}2H_2O$ (малорастворимого вещества) строго эквивалентно количеству растворенного в воде кислорода.

При подкислении полученная смесь окисляет добавленные иодид-ионы до молекулярного йода, который оттитровывают раствором тиосульфата натрия:

$$MnO_2{\cdot}2H_2O + 2KI + 2H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + I_2\downarrow + 4H_2O$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI.$$

Порядок выполнения работы.

1. Стандартизация раствора тиосульфата натрия

Приготовить рабочий раствор тиосульфата натрия по точной навеске нельзя, т.к. $Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O$ легко теряет кристаллизационную воду, медленно реагирует с кислородом: $2S_2O_3^{2-} + O_2 = 2SO_4^{2-} + S$ и угольной кислотой: $S_2O_3^{2-} + H_2O + CO_2 = HCO_3^- + HSO_3^- + S$, поэтому вначале готовят раствор приблизительной концентрации, а затем стандартизируют по установочному веществу $K_2Cr_2O_7$. Прямое титрование не применяют вследствие сложности реакции и трудности фиксирования точки эквивалентности, поэтому используют метод замещения, в основе которого лежат следующие реакции:

1) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ окислитель, восстанавливается

$2I^- - 2e = I_2$ восстановитель, окисляется

$f_{экв}(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6}$; $f_{экв}(KI) = 1$.

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

$I_2 + 2e = 2I^-$

$2S_2O_3^{2-} - 2e = S_4O_6^{2-}$, $f_{экв}(Na_2S_2O_3) = 1$

Приготовление раствора тиосульфата натрия.

а) Рассчитайте навеску $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ необходимую для приготовления заданного объема (V) 0,01М раствора по формуле:

$m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \cdot M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \cdot V(л)$, г.

б) Навеску взвесьте на технических весах и перенесите в мерную колбу заданного объема (V) мл, растворите в небольшом объеме воды, добавьте карбонат натрия для стабилизации раствора тиосульфата натрия, доведите объем раствора водой до метки, перемешайте. Раствор оставьте на 10 дней в закрытой темной склянке.

Приготовление раствора дихромата калия (установочного вещества).

а) Рассчитайте навеску дихромата калия, необходимую для приготовления 0,01 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ по формуле:

$$m(K_2Cr_2O_7) = \frac{c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) \cdot M(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) \cdot V_к(мл)}{1000}$$

б) Навеску взвесьте на аналитических весах и количественно перенесите в колбу вместимостью V мл, растворите, доведите до метки водой и перемешайте.

Титрование аликвотных частей раствора дихромата калия тиосульфатом натрия

а) Отберите пипеткой 20,00 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ в коническую колбу для титрования объемом 250 мл, прибавьте 15 мл 1М раствора серной кислоты, 1 г иодида калия, взвешенного на технических весах и растворенного в 1-2 мл воды. Колбу закройте часовым или простым стеклом и поставьте в темное место на 5-7 минут.

б) По истечении указанного времени достаньте колбу, обмойте часовое стекло водой из промывалки и оттитруйте выделившийся йод раствором тиосульфата натрия из бюретки, предварительно ополоснув ее 2-3 раза небольшим объемом раствора $Na_2S_2O_3$, до соломенного (светло-желтого) цвета. Затем добавьте 1 мл раствора крахмала и продолжайте титрование до исчезновения синий окраски. Титрование повторите не менее 3-х раз.

Результаты титрования (с точностью до сотых долей мл) запишите в таблицу:

Объем раствора $Na_2S_2O_3$, мл				$c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$
V_1	V_2	V_3	$V_{ср}$	

в) Молярную концентрацию тиосульфата натрия рассчитайте по формуле:

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)\cdot V_{пип.}\cdot 1000}{M(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)\cdot V_{ср}(Na_2S_2O_3)\cdot V_к},$$

где $m(K_2Cr_2O_7)$ – масса навески $K_2Cr_2O_7$, г;

$M(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)$ – молярная масса эквивалента $K_2Cr_2O_7$, г/моль;

$V_к$ – объем колбы, равный 250 мл;

$V_{пип.}$ – объем раствора $K_2Cr_2O_7$, взятый для титрования (20,00 мл);

$V_{ср.}$ – средний объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование, мл.

2. Титрование исследуемого раствора

1. В колбу для титрования мерным цилиндром налейте 100 мл анализируемой воды.
2. К отобранной пробе отмерьте пипеткой и добавьте 2 мл хлорида или сульфата марганца и 2 мл щелочного раствора йодида калия. Закройте колбу пробкой и тщательно, но осторожно, перемешайте раствор. Оставьте на столе на 3-4 мин.
3. По истечению времени в колбу с анализируемой пробой добавьте из бюретки 3 мл раствора H_2SO_4 (1:4). Закройте колбу пробкой и осторожно перемешайте до полного растворения осадка. Оставьте колбу на столе на 2-3 мин.
4. Приготовленную пробу оттитруйте раствором тиосульфа натрия ($Na_2S_2O_3$) с концентрацией 0,01 моль/л. Раствор $Na_2S_2O_3$ добавляйте по каплям до тех пор, пока цвет раствора не станет бледно-желтым. Затем добавьте в колбу 2-3 капли раствора крахмала (индикатор), перемешайте и продолжайте титровать до полного исчезновения голубой окраски.
5. Повторите опыт не менее 3-х раз. Результаты титрования не должны отличаться друг от друга более чем на ±0,1 мл. Найдите средний объем раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование пробы. Результаты опыта запишите в таблицу:

Объем анализируемой пробы, V_1, мл	Объем раствора тиосульфата натрия, V_2, мл	Молярная концентрация эквивалентов кислорода в анализируемой пробе, $c(\frac{1}{4}O_2)$, моль/л	Содержание растворенного кислорода

6. Концентрацию растворенного кислорода рассчитайте по формуле:

$$V_1\cdot c(\frac{1}{4}O_2) = V_2\cdot c(Na_2S_2O_3),$$

где V_1 – объем пробы, мл;

V_2 – средний объем $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование пробы, мл.

Массу (мг/л) растворенного кислорода, содержащуюся в 1 л раствора, рассчитайте по формуле:

$m(O_2) = c(\frac{1}{4}O_2) \cdot M(\frac{1}{4}O_2) \cdot V_{р\text{-}ра}(л) \cdot 1000$ (мг/л), где $V_{р\text{-}ра} = 1$ л.

7. На основании полученных результатов сделайте вывод о содержании растворенного в воде кислорода, если в соответствии с нормами САНПИНа предусматривается содержание кислорода 0,3 мг/л.

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опытов и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Определение содержания остаточного активного хлора в воде методом йодометрии

Цели работы: Научиться определять содержание остаточного активного хлора в воде методом йодометрии и оценивать биологическую значимость полученного результата.

Необходимая посуда и реактивы: Пипетки на 50, 1 мл; коническая колба для титрования на 250 мл, микробюретка, стакан для слива, растворы тиосульфата натрия и йода, 10%-ный раствор KI, 10%-ный раствор HCl, раствор крахмала.

Сущность метода:

Определение остаточного активного хлора основано на использовании способа заместительного титрования, при котором определяемое вещество не реагирует с титрантом непосредственно, а определяется косвенно с использованием стехиометрически протекающих реакций, в результате которых образуется другое вещество, реагирующее с титрантом.

В санитарно-гигиенической практике проводится обеззараживание воды путем ее обработки газообразным хлором или хлорсодержащими окислителями: гипохлоритами, хлорной известью, хлораминами, оксидами хлора.

При обеззараживании воды хлорирующие реагенты затрачиваются на окисление бактерий, органических и минеральных веществ. Необходимое для этого количество хлора или хлорсодержащих окислителей называют хлоропоглощаемостью воды. Для достижения достаточного бактерицидного эффекта в воде должен остаться некоторый избыток хлорирующего реагента. Этот избыток хлорирующего реагента называется остаточным активным хлором.

Если вода для анализа была обработана хлорной известью, то определение остаточного активного хлора основано на протекании реакций:

$CaCl(OCl) + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$

$2OCl^- + 4H^+ + 2e = Cl_2 + 2H_2O$

$2Cl^- - 2e = Cl_2$

Выделившийся хлор количественно взаимодействует с избытком добавленного иодида калия: $Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2$

В результате реакции выделяется иод, который взаимодействует с тиосульфатом натрия (титрантом): $2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$.
Количество выделившегося йода эквивалентно содержанию остаточного активного хлора в пробе.

Порядок выполнения работы.

1. В колбу для титрования отберите пипеткой 50,00 мл анализируемой воды.
2. К отобранной пробе добавьте из бюретки 1 мл 10% раствора HCl, а затем 1 мл 10% раствора KI. Закройте колбу пробкой и оставьте ее на 4-5 минут в темном месте.
3. Заполните микробюретку раствором $Na_2S_2O_3$ ($c(Na_2S_2O_3)$ = 0,01 моль/л), предварительно ополоснув ее 2-3 раза небольшими порциями титранта.
4. Выделившийся йод оттитруйте 0,01 н. раствором $Na_2S_2O_3$ до светло-желтого цвета, затем добавьте 2-3 капли раствора крахмала (индикатор), тщательно перемешайте и продолжайте титрование до исчезновения голубой окраски. Повторите весь ход определения не менее 3 раз. Результаты титрования не должны отличаться друг от друга более чем на ±0,01 мл. Все результаты с точностью до сотых долей миллилитра запишите в таблицу и вычислите среднее значение объема ($V_{ср}$) раствора $Na_2S_2O_3$.

№ п/п	*V* анализируемой воды, мл	*V*(HCl), мл	*V*(KI), мл	$V(Na_2S_2O_3)$, мл
1.				
2.				
3.				

5. Среднее значение объема рассчитайте по формуле:
$$V_{ср} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ мл.}$$
6. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента хлора и массу (мг/л) остаточного активного хлора в анализируемом растворе по формулам:
$$c(\frac{1}{2}Cl_2) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot V_{ср}(Na_2S_2O_3)}{V_{пипетки}}.$$
$$m(Cl_2) = c(\frac{1}{2}Cl_2) \cdot M(\frac{1}{2}Cl_2) \cdot V_{пробы} \cdot 1000 \text{ мг/л}, \quad \text{где } V_{пробы} = 1 \text{ л.}$$
7. На основании полученного результата сделайте вывод о возможности использования этой воды в качестве питьевой, если содержание активного хлора по САНПИНу не должно превышать 0,3-0,5 мг/л.

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание проведения опытов и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

4.3.3. Метод осаждения

Методы осадительного титрования основаны на реакциях между анализируемым веществом и титрантом, приводящих к образованию малорастворимого соединения, которое выпадает в осадок. Наиболее часто используют аргентометрию (стандартный раствор – нитрат серебра) и меркурометрию (стандартный раствор – нитрат ртути(I)). Могут быть использованы и соли бария.

В токсикологии осадительное титрование используют при определении синильной кислоты, тяжелых металлов, органических галогенпроизводных (после предварительного расщепления). В клиническом анализе этим методом определяют хлориды в моче, крови, желудочном соке и т.д.

В санитарно-гигиенической практике этим методом анализируют содержание сульфат- и хлорид-ионов в питьевой воде, хлорида натрия в колбасных изделиях и соленой рыбе. Метод осадительного титрования позволяет определять концентрацию цианид-ионов, ионов кадмия, бария, ртути, мышьяка в сточных водах. Методом меркурометрии исследуют содержание барбитала, аргентометрически титруют димедрол и меркаптопурин.

Титранты. По природе титранта (активного реагента), взамодействующего с определяемым веществом различают:

аргентометрия – титрант раствор $AgNO_3$

тиоцианатометрия – титрант раствор KNCS или NH_4NCS

сульфатометрия – титранта раствор H_2SO_4

барие метрия – тирант раствор $BaCl_2$

гексацианоферратометрия – тирант раствор $K_4[Fe(CN)_6]$

Индикаторы. В качестве индикаторов можно использовать только такие вещества, которые вступают в реакцию после того, как полностью прореагируют титрант и определяемое вещество. Таких веществ немного: K_2CrO_4, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, флуоресцеин, эозин (тетрабромфлуоресцеин), ализариновый красный, бромкрезоловый синий, бромфеноловый синий, дифенилкарбазид, фуксин и др.

Требования, предъявляемые к реакциям в методе осадительного титрования

1. Определяемое вещество должно хорошо растворяться в воде с образованием бесцветного раствора и содержать хотя бы один ион, вступающий в реакции осаждения с титрантом.
2. Реакция осаждения должна протекать строго стехиометрически. Побочные реакции и процессы соосаждения титранта или определяемого вещества с образующимся осадком исключаются.
3. Реакция должна протекать практически до конца, для осадка бинарного состава $K_s \leq 4 \cdot 10^{-8}$, для трехионного состава $K_s \leq 4 \cdot 10^{-12}$.
4. Осадок должен выпадать быстро, при комнатной температуре, без образования пересыщенных растворов.

Аргентометрия

Сущность метода. Аргентометрия – метод осадительного титрования, основанный на использовании титранта (реагента – осадителя) $AgNO_3$.

В основе метода лежит реакция:

$X^- + Ag^+ \rightarrow AgX$, $X^- = C1^-, Br^-, I^-, CN^-, NCS^-$ и др.

Индикаторы: раствор K_2CrO_4, железоаммонийные квасцы ($NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), флуоресцеин.

Существуют три разновидности этого метода, отличающиеся способом фиксации точки эквива.пекгности.

Метод Мора. Метод Мора основан на прямом титровании раствора, содержащего хлорид- или бромид-ионы, раствором нитрата серебра известной концентрации. $Ag^+ + Hal^- \rightarrow AgHa1_{(осадок)}$, $Ha1^- = C1^-, Br^-$

В качестве индикатора используют раствор хромата калия (K_2CrO_4), придающий раствору желтую окраску. Как и галогениды серебра, хромат серебра плохо растворим в воде. В условиях проведения титрования (концентрация K_2CrO_4, менее 0,005 моль/л) осадок хромата серебра (кирпично-красного цвета) образуется лишь после гюлного осаждения галогенидов и появления в растворе избытка ионов серебра.

$2Ag^+_{(избыток)} + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4$ (осадок, кирпично-красный цвет)

Титрование заканчивают, когда титруемый раствор приобретает кирпично-красный оттенок.

Метод Мора пригоден только для исследования нейтральных и слабощелочных растворов (pH 7-8), поскольку в кислой среде осадок хромата серебра не выпадает, а в сильнощелочной возможно выпадение осадка оксида серебра. Метод неприменим для определения йодид-ионов, т.к. осадок AgI сильно адсорбирует хромат-ионы, что затрудняет определение точки эквивалентности. Кроме того, определению мешают ионы бария, свинца, ртути, цианиды и аммиак.

Метод Фольгарда. В методе Фольгарда используется обратное титрование. К исследуемому раствору, содержащему галогенид-ионы, добавляют точно отмеренный избыток раствора титранта серебра. Часть нитрата серебра идет на образование осадка галогенида серебра, а остаток оттитровывают стандартным раствором роданида аммония в присутсгвии индикатора – соли железа(III) – железоаммонийных квасцов (другое название – соль Мора, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$).

$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgC1$ (осадок)

$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN$ (осадок)

После полного осаждения ионов серебра избыток роданид-ионов, взаимодействуя с ионами Fe^{3+}, образует комплексное соединение железа, которое окрашивает раствор над осадком в красный цвет.

$Fe^{3+} + 3SCN^- + 3H_2O \rightarrow [Fe(SCN)_3(H_2O)_3I$

Титрование проводят в кислой среде, чтобы избежать гидролиза квасцов, приводящего к образованию желто-коричневой основной соли $Fe(OH)SO_4$. По

этой причине метод Фольгарда особенно удобен для определении галогенидов в кислых биологических жидкостях. Им пользуются в клиническом анализе при определении хлоридов в моче и желудочном соке (обычно они имеют кислую реакцию). В санитарно-гигиеническом анализе метод Фольгарда (наряду с методом Мора) применяют для определения хлорид-ионов в питьевой воде и пищевых продуктах, в токсикологическом анализе - для определения синильной кислоты, органических галогенопроизводных и мышьяка. Метод Фольгарда непригодеп лишь в присутсгвии окислителей, разрущающих роданид-ион, и при наличии ионов ртути, образующих с родапид-ионом осадок.

Метод Фаянса. В этом методе используется адсорбционный индикатор, который адсорбируется на поверхности образовавшегося осадка AgC1. При переходе через точку эквивалентности поверхность осадка меняет знак заряда, так как адсорбированные ранее отрицательно заряженные галогенид-ионы заменяются на положительныс ионы серебра, теперь присутствующие в избытке. Адсорбционные индикаторы избирательно сорбируются только на поверхности с определенным знаком заряда. Примером таких индикаторов являются эозин, флуоресцеин, бромкрезоловй синий.

Обучающие задачи

Задача № 1

Навеску хлорида натрия массой 0,5000 г поместили в мерную колбу на 200 мл, растворили и добавили воды до метки. Из полученного раствора отобрали 20 мл и оттитровали его 15,84 мл раствора нитрата серебра. Вычислите молярную концентрацию титранта.

Решение:

1. Вычисляем молярную концентрацию хлорида натрия в полученном растворе. Так как факторы эквивалентности хлорида натрия и нитрата серебра равны 1, то используем термин «молярная концентрация:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{р-ра}}(л)}; c(\text{NaCl}) = \frac{0{,}5000 \text{ г}}{58{,}5 \text{ г/моль} \cdot 0{,}2 \text{ л}} = 0{,}0427 \text{ моль/л}$$

2. В соответствии с законом эквивалентов вычисляем молярную концентрацию титранта:

$c(\text{NaCl})\cdot V(\text{NaCl}) = c(\text{AgNO}_3)\cdot V(\text{AgNO}_3)$

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3)};$$

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{0{,}0427 \text{ моль/л} \cdot 20{,}00 \text{ мл}}{15{,}84 \text{ мл}} = 0{,}0539 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $c(\text{AgNO}_3) = 0{,}0539$ моль/л

Задача № 2

Навеску хлорида калия массой 0,0600 г оттитровали 13,12 мл раствора нитрата серебра. Вычислить титр раствора титранта.

Решение:

1. В соответствии с законом эквивалентов:

$$\frac{m(\text{KCl})}{M(\text{KCl})} = \frac{c(\text{AgNO}_3)\cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000}$$

вычисляем молярную концентрацию титранта:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{KCl})\cdot 1000}{M(\text{KCl})\cdot V(\text{AgNO}_3)};$$

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{0{,}0600\cdot 1000}{74{,}5\cdot 13{,}12} = 0{,}0614 \text{ моль/л.}$$

2. Вычисляем титр раствора нитрата серебра:

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{AgNO}_3)\cdot M(\text{AgNO}_3)}{1000}$$

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{0{,}0614\cdot 170}{1000} = 0{,}01044 \text{ г/мл.}$$

Ответ: $T(AgNO_3)$ = 0,01044 г/мл.

Задача № 3

Определите, какое вещество ($CaCl_2$ или $MgCl_2$) было взято для анализа, если на титрование 0,1901 г его было израсходовано 35,75 мл раствора нитрата серебра с титром равным 0,01629 г/мл.

Решение:

1. Вычисляем молярную концентрацию $AgNO_3$ в растворе:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{T(\text{AgNO}_3)\cdot 1000}{M(\text{AgNO}_3)}; \quad c(\text{AgNO}_3) = \frac{0{,}01629\cdot 1000}{170} = 0{,}0958 \text{ моль/л}.$$

2. В соответствии с законом эквивалентов:

$$\frac{m(\text{X})}{M(1/z\text{X})} = \frac{c(\text{AgNO}_3)\cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000}; \quad M(1/z\text{X}) = \frac{m(\text{X})\cdot 1000}{c(\text{AgNO}_3)\cdot V(\text{AgNO}_3)};$$

$$M(1/z\text{X}) = \frac{0{,}1901 \text{ г}\cdot 1000}{0{,}0958\cdot 35{,}75} = 55{,}5 \text{ г/моль.}$$

Так как $M(1/zX) = M(X)\,f(1/zX)$, $M(\text{X}) = \frac{M(1/z\text{X})}{f(1/z\text{X})} = \frac{55{,}5}{1/2} = 111$ г/моль,

следовательно вещество X – это $CaCl_2$.

Ответ: $CaCl_2$.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. При аргентометрическом определении хлорид-ионов на титрование 20,00 мл раствора хлорида натрия затрачено 18,00 мл стандартизированного раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,0459 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию и массу хлорида натрия в растворе.
   Ответ: c(NaCl) = 0,0413 моль/л; m(NaCl) = 0,0483 г.

2. На титрование 20,00 мл раствора бромида калия с молярной концентрацией 0,0500 моль/л израсходовано 20,15 мл раствора нитрата серебра. Рассчитайте титр раствора нитрата серебра.
   Ответ: $T(AgNO_3)$ = 0,00843 г/мл.
3. Из исходного анализируемого раствора иодида калия объемом 100 мл отобрали аликвоту 20,00 мл и оттитровали стандартным 0,02538 моль/л раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционного индикатора эозината натрия до окрашивания осадка в красный цвет. На титрование израсходовали 19,68 мл раствора нитрата серебра. Определите молярную концентрацию, титр и массу иодида калия в исходном анализируемом растворе.
   Ответ: $c(KI)$ = 0,02500 моль/л; $T(KI)$ = 0,00415 г/мл; $m(KI)$ = 0,415 г.
4. Определите, какое вещество (NaCl или KCl) было взято для анализа, если на титрование 0,2542 г его было израсходовано 30,86 мл 0,1105 моль/л раствора $AgNO_3$. ***Ответ***: KCl.
5. Азотнокислый раствор нитрата серебра объемом 20,00 мл оттитровали стандартным 0,0500 моль/л раствором тиоцианата аммония NH_4NCS в присутствии индикатора – железоаммонийных квасцов – до появления розовой окраски раствора. На титрование израсходовано 21,45 мл титранта. Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу серебра(I) в анализируемом растворе. ***Ответ***: 0,0536 моль/л; 0,005784 г/мл; 0,1157 г.
6. Исследуемый раствор хлорида калия объемом 10,00 мл поместили в мерную колбу на 500,00 мл и довели до метки дистиллированной водой. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 24,42 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,10 моль/л. Сколько граммов хлорида калия содержалось в 1 л исследуемого раствора.
   Ответ: $m(KCl)$ = 363,86 г.
7. Навеску хлорида натрия массой 1,4598 г растворили в мерной колбе на 250,0 мл и довели до метки дистиллированной водой. На титрование 20,00 мл этого раствора в присутствии K_2CrO_4 израсходовали 20,30 мл $AgNO_3$. Вычислите молярную концентрацию и титр нитрата серебра в полученном растворе. ***Ответ***: $c(AgNO_3)$ = 0,0985 моль/л; $T(AgNO_3)$ = 0,01673 г/мл.
8. Вычислите, сколько г хлорида натрия содержится в суточной моче (1300 мл), если на титрование 10 мл мочи израсходовано 20,20 мл 0,0985 н. рабочего раствора нитрата серебра ***Ответ***: $m(NaCl)$ = 15,132 г.
9. Смесь хлорида натрия и хлорида магния оттитровали 12,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,1200 моль/л. Какой объем раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,2500 моль/л пойдет на титрование той же смеси, если содержание хлорида натрия по массе в ней в 10 раз меньше, чем хлорида магния? ***Ответ***: $V(AgNO_3)$ = 12,46 мл.

4.3.4. Комплексиметрическое (комплексометрическое) титрование

В основе метода лежит реакция комплексообразования:

$M + nL = MLn$,

где M – катион металла комплексообразователя; L – лиганд; MLn – продукт реакции (комплекс); n – число лигандов.

Требования к реакциям в комплексиметрии

1. Стехиометричность. Побочные реакции должны отсутствовать.
2. Полнота протекания реакции. Реакция должна протекать практически до конца (не менее 99,99%).
3. Реакция комплексообразования должна протекать быстро, практически мгновенно.
4. Реакция должна обеспечивать отчетливую фиксацию конечной точки титрования (КТТ).

Классификация методов комплексиметрии

В зависимости от природы реагента или образующихся комплексов различают методы:

а) **Меркуриметрия** – метод, основанный на реакции образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих комплексов ртути(II); титрант – раствор $Hg(NO_3)_2$.

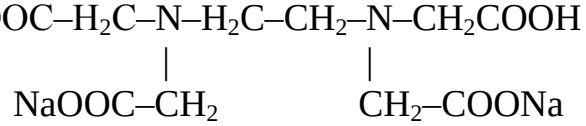
б) **Цианометрия** – метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих цианидных комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов цианогруппы CN^-.

в) **Фторометрия** – метод, основанный на реакциях образования фторидных соединений металлов (Al, Zr, Th).

г) **Комплексонометрия (хелатометрия)** – метод, основанный на использовании реакций образования соединений катионов металлов с комплексонами.

Из всех методов комплексиметрического титрования наиболее широко используется комплексонометрия.

Титрант. Основным рабочим раствором является раствор кислой двунатриевой соли этилендиамминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), которую называют комплексоном III или трилоном Б и обозначают Na_2H_2Y.



Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе протекают по уравнениям:

$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} = CaY^{2-} + 2H^+$ (1)

$Bi^{3+} + H_2Y^{2-} = BiY^- + 2H^+$ (2)

$Zr^{4+} + H_2Y^{2-} = ZrY + 2H^+$ (3)

Как видно из уравнений (1–3), независимо от заряда катиона в реакции комплексообразования принимает участие один анион и происходит выделение двух ионов водорода.

Молярные массы эквивалента титранта и определяемого катиона равны их молярным массам.

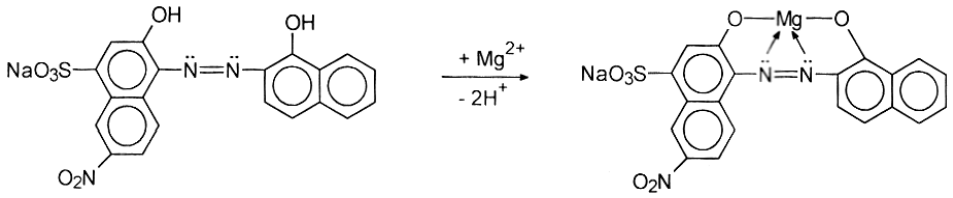
Уравнения (1-3) также показывают, что степень протекания реакции зависит от pH раствора. Влияние кислотности заметно при титровании катионов, которые образуют сравнительно малоустойчивые комплексы, поэтому такие катионы, как Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+} и др., можно оттитровать только в щелочной среде. Катионы, образующие очень устойчивые комплексы (Fe^{3+}, Al^{3+}, Se^{3+}, Zr^{2+} и др.), можно оттитровать и в довольно кислом растворе. Например: железо – при pH = 2; алюминий – при pH = 5.

Концентрация ЭДТА в используемых растворах составляет 0,1; 0,05; 0,025 и 0,01 моль/л. Раствор ЭДТА можно готовить по точной навеске с учетом содержания 0,3% H_2O, однако его титр устанавливают по раствору соли цинка(II) или висмута(III), полученному растворением точной навески соответствующих металлов в соляной кислоте.

Индикаторы. Точку эквивалентности устанавливают с помощью индикаторов (металлоиндикаторов), которые представляют собой органические красители, образующие с определяемыми катионами металлов растворимые в воде окрашенные комплексные соединения.

В качестве индикаторов применяют: эриохром черный Т и кислотный хром темно-синий, мурексид, ксиленовый оранжевый и др.

M-Ind отличался от цвета свободного индикатора. Вблизи точки эквивалентности цвет раствора должен резко меняться, что происходит в том случае, когда константа устойчивости комплекса «металл–индикатор» меньше константы устойчивости комплекса «металл–титрант». Так, например, индикатором при определении ионов магния служит эриохром черный Т, водный раствор которого окрашен в синий цвет. При взаимодействии эриохрома черного Т (который условно можно обозначить H_2Ind) с ионами Mg^{2+} образуется комплекс, окрашенный в красный цвет:



Эриохром черный Т
H_2Ind (синий)

MgInd ($K_{нест} = 10^{-7}$)
(красный)

По мере прибавления раствора трилона Б (Na_2H_2Tr) последний вытесняет из комплекса MgInd эриохром черный Т, так как трилон Б образует с ионами магния более прочный комплекс Na_2MgTr (сравните константы нестойкости этих комплексов), при этом окраска раствора постепенно становится фиолетовой, а в эквивалентной точке раствор окрашивается в синий цвет:

$$MgInd + Na_2H_2Tr \xrightarrow{\text{аммиачный буфер}} Na_2MgTr + H_2Ind$$

Реакция ионов магния с трилоном Б сопровождается выделением протонов, то есть раствор становится более кислым. В кислоіі среде комплекс трилона Б с магнием разрушается, поэтому для связывания ионов H^+ применяется аммиачный буфер, состоящий из смеси NH_4OH с NH_4Cl. При этом положение

равновесия реакции сдвигается вправо по принципу Ле Шателье, и реакция становится пригодной для титрования.

Определяемые вещества. Большое практическое значение имеют быстрые комплексонометрические методы определения Ca^{2+} и Mg^{2+} в растительных и животных тканях, молоке, крови, в почвах, удобрениях, в технологическом процессе на предприятиях бумажной промышленности, при анализе известняка, силикатов, цементов, руд, для определения жесткости воды. Методом прямого титрования с различными индикаторами определяют содержание Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} и др. элементы. Методом обратного титрования – Hg^{2+}, Al^{2+}, Cr^{3+}. Методом заместительного титрования определяют Ba^{2+}, CrO_4^{2-}, PO_4^{3-} и др.

Комплексоны, в частности трилон Б, используются не только в объемном анализе, но и в таких области медицины, как хелатотерапия и хелатодиагностика. Они применяются как антидоты при отравлении солями тяжелых металлов (Pb^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} и др.). Трилон Б может иметь радиозащитное действие, например, при выведении из организма радиоактивного ^{90}Sr; он используется как для лечения при недостатке кальция или железа (вводится соответствующая соль трилона - кальциевая, например), так и при избытке этих металлов в организме (вводится сам трилон Б).

Интересно отметить, что способность комплексонов связывать следовые концеитрации ионов тяжелых металлов, катализирующих процесс окисления ряда органическик соединений, позволяет применять их в качестве антиоксидантов. На этом принципе, в частности, основано примененис комплексонов как стабилизаторов при хранении крови.

Комплексоны используют при диагносгике онкологических заболеваний - для получения большей контрастности в изображении опухолей комплекеоны связывают с протеинами: антителами, антибиотиками, а затем в их молекулы вводят радиоактивную метку.

Обучающие задачи

Задача № 1

Какую массу металлического цинка с массовой долей цинка 99,99% следует взять для приготовления 100 мл раствора, чтобы на титрование 20,00 мл его расходовалось 20,00 мл 0,2000 М ЭДТА?

Решение:

1. Записываем уравнения реакций:
   а) $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$
   б) $Zn^{2+} + HY^{3-} = ZnY + H^+$
2. Определяем массу цинка, необходимую для эквивалентного взаимодействия с ЭДТА в растворе, по формуле:

$$c(\text{ЭДТА}) = \frac{m(\text{Zn}) \cdot V_{\text{пип}} \cdot 1000}{M(\text{Zn}) \cdot V_{\text{к}} \cdot V(\text{ЭДТА})},$$

где m(Zn) – масса металлического цинка;

M(Zn) – молярная масса цинка;
$V_к$, $V_{пип.}$ – объем раствора Zn^{2+} колбы и пипетки соответственно;
V(ЭДТА) – объем ЭДТА, израсходованный на титрование.

$$m(\text{Zn}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Zn}) \cdot V_к \cdot V(\text{ЭДТА})}{V_{пип.} \cdot 1000};$$

$$m(\text{Zn}) = \frac{0{,}2 \cdot 65 \cdot 100 \cdot 20{,}00}{20{,}00 \cdot 1000} = 1{,}3000 \text{ (г)}.$$

3. Определяем массу металлического цинка:

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m_{мет.}(\text{Zn})} \cdot 100\ \%; \quad m_{мет.}(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{\omega} \cdot 100\ \%;$$

$$m_{мет.}(\text{Zn}) = \frac{1{,}3000 \cdot 100}{99{,}99} = 1{,}3001 \text{ (г)}.$$

Ответ: $m_{мет.}$(Zn) = 1,3001 г.

Задача № 2

При комплексонометрическом анализе раствора хлорида кальция, применяемого для инъекций, к 10 мл раствора прибавили 90 мл воды и получили 100 мл исходного анализируемого раствора. На прямое титрование 10,00 мл исходного анализируемого раствора в среде аммиачного буфера израсходовали 8,67 мл стандартного 0,05 моль/л раствора ЭДТА. Определите массу кальция в исходном анализируемом растворе и массу $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ в 1 мл раствора для инъекций.

Решение:

1. Записываем уравнение реакции:
   $Ca^{2+} + Na_2H_2Y = Na_2[CaY] + 2H^+$
2. Используя закон эквивалентов, определяем массу кальция в исходном анализируемом растворе по формуле:

$$m(Ca^{2+}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Ca}) \cdot V_к}{V_{пип.} \cdot 1000} \text{ (г)};$$

$$m(Ca^{2+}) = \frac{0{,}05 \cdot 8{,}67 \cdot 40{,}08 \cdot 100}{10 \cdot 1000} = 0{,}1737 \text{ (г)}.$$

3. Определяем массу $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, содержащуюся в 1 мл раствора для инъекций. Так как в 10 мл раствора для инъекций содержится 0,1737 г Ca^{2+} (это в 100 мл анализируемого раствора), то в 1 мл раствора для инъекций будет содержаться 0,01737 г Ca^{2+}.
   В 219,08 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ содержится 40 г Ca^{2+},
   а в x г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ содержится 0,01737 г Ca^{2+}.

$$x = \frac{219{,}08 \cdot 0{,}01737}{40} = 0{,}0951 \text{ г}.$$

Ответ: $m(Ca^{2+})$ = 0,1737 г; $m(CaCl_2 \cdot 6H_2O)$ = 0,0951 г.

Задача № 3

Определите общую жесткость воды, если на титрование 100,00 мл воды израсходовано 2,40 мл раствора комплексона III $c(1/2Na_2H_2Y)$ = 0,1 моль/л.

Решение:

Общую жесткость воды определяем по формуле:

$$Ж_о = \frac{c(1/2Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y) \cdot 1000}{V_{пип.}}, \text{ ммоль/л;}$$

$$Ж_о = \frac{0{,}1 \cdot 2{,}40 \cdot 1000}{100} = 2{,}4 \text{ ммоль/л.}$$

Ответ: $Ж_о$ = 2,4 ммоль/л.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Рассчитайте навеску комплексона III для приготовления 250 мл раствора с концентрацией $c(\frac{1}{2}Na_2H_2Y)$ = 0,05 моль/л. ***Ответ*:** 2,2690 г.
2. На титрование 20,00 мл раствора $MgSO_4$, приготовленного из 1,5250 г безводного $MgSO_4$ (х.ч.), в мерной колбе вместимостью 500 мл расходуется 19,55 мл раствора комплексона III. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента комплексона III в растворе. ***Ответ*:** 0,0518 моль/л.
3. На титрование 100,00 мл воды потребовалось 2,40 мл раствора комплексона III с концентрацией $c(\frac{1}{2}Na_2H_2Y)$ = 0,1 моль/л. Карбонатная жесткость воды равна 2 ммоль/л. Вычислите общую и некарбонатную жесткость воды. ***Ответ*:** 2,40 ммоль/л; 0,4 ммоль/л.
4. Жесткость воды равна 4,35 мг-экв/л. Какую массу соды необходимо добавить к 1 $м^3$ этой воды для устранения жесткости? ***Ответ*:** 230,55 г.
5. Определите общую жесткость воды, в 1 л которой содержится $Mg(HCO_3)_2$ массой 60 мг и $Ca(HCO_3)_2$ массой 48 мг. ***Ответ*:** 12,7 мг-экв/л.
6. При комплексонометрическом определении цинка оттитровали 20,00 мл анализируемого раствора, содержащего соль цинка в аммиачном буфере, стандартным раствором ЭДТА с концентрацией 0,0250 моль/л в присутствии индикатора эриохрома черного Т до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в синюю. На титрование израсходовали 15,00 мл титранта. Определите молярную концентрацию, титр и массу Zn^{2+} в анализируемом растворе. ***Ответ*:** 0,0188 моль/л; 0,001226 г/мл; 0,0245 г.

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Определение жесткости воды комплексонометрическим титрованием

Цели работы: научиться определять жесткость воды комплексонометрическим методом.

Необходимая посуда и реактивы: бюретка (25 мл), пипетка (50 мл), колба для титрования (250 мл), аммиачный буферный раствор, индикатор эриохром черный Т, раствор ЭДТА (трилон Б).

Сущность метода: определение основано на титровании пробы воды в аммонийном буфере 0,01М раствора ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т.

Порядок выполнения работы.

1. В колбу для титрования на 250 мл отберите пипеткой 50,00 мл исследуемого образца воды.
2. Добавьте 5 мл аммиачного буферного раствора (равные объемы 0,1М NH_4Cl и 0,1М NH_4OH; pH ≈ 9) и неполную лопаточку (~ 0,01 г) индикатора эриохрома черного Т (смесь сухого эриохрома черного Т с сухим хлоридом натрия или калия в соотношении 1:100).
3. Заполните бюретку раствором титранта (0,01М ЭДТА) и оттитруйте приготовленную пробу при непрерывном перемешивании раствора до перехода вишнево-красной окраски в сине-голубую (через фиолетовую). Вблизи точки эквивалентности титрование проводят очень медленно.
4. Повторите опыт не менее трех раз и из сходных результатов найдите средний объем раствора ЭДТА. Результаты титрования не должны отличаться друг от друга более чем на ±0,1 мл. Результаты опыта запишите в таблицу:

№ пробы	Объем раствора ЭДТА, мл				Жесткость воды, ммоль/л
	V_1	V_2	V_3	$V_{ср}$	
1.					
2.					
3.					

5. Рассчитайте жесткость воды по формуле:

$$Ж = \frac{c(ЭДТА) \cdot V_{ср} \cdot 1000}{V_п} \text{ ммоль/л,}$$

где c(ЭДТА) и $V_{ср}$ – молярная концентрация и средний объем ЭДТА;
$V_п$ – объем пробы, мл.

6. На основании полученных данных сделайте вывод о жесткости воды.

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Сущность метода.
4. Порядок выполнения работы.
5. Результаты полученных опытных данных.
6. Расчеты по данным эксперимента.
7. Выводы по работе.

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Комплексонометрическое определение содержания ионов кальция и магния в воде

Цели работы: освоить комплексонометрический метод раздельного определения кальция и магния.

Необходимая посуда и реактивы: бюретка (25 мл), пипетка (10 мл), колба для титрования (250 мл), мерный цилиндр (100 мл), аммиачный буферный раствор, 2М раствор NaOH; 20%-ный раствор сахарозы, индикаторы (эриохром черный Т и мурексид).

Сущность метода: Общая жесткость воды обусловлена присутствием солей кальция и магния и выражается в миллиграмм-эквивалентах кальция н магния в литре воды. Вода, имеюшая жесткость до 3,57 мг-экв/л, считается мягкой, от 3,57 до 7,14 мг-экв/л – умеренно жесткой и свыше 7,14 мг-экв/л – жесткой. Санитарными нормами предусмотрено исцользование для питья воды, с жесткостью не более 7 мг-экв/л, в исключительных случаях и недолго – до 10 мг-экв/л (ГОСТ 2874-82).

Различают отдельно кальциевую и магниевую жесткость, а также постоянную и времениую (устраняемую кипячением) жесткость воды. Временная жесткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Ее также называют щелочностью и определяют кислотно-основным титрованием в присутствии метилоранжа. Комплексонометрическое титрование (в зависимости от методики) позволяет определить общую или отдельно кальциевую жесткость воды.

Для раздельного определения кальция и магния при их совместном присутствии сначала определяют суммарное содержание (ммоль) кальция и магния, а затем – содержание одного кальция. Содержание магния находят по разности.

Определение суммарного количества кальция и магния основано на том, что в слабощелочной среде (pH = 9,0-9,2) эти катионы образуют с эриохромом черным Т растворимые комплексы винно-красного цвета (MeInd). При титровании трилоном Б (ЭДТА) эти комплексы превращаются в более устойчивые бесцветные комплексы, а в растворе накапливаются анионы индикатора, имеющие синюю окраску. По переходу окраски раствора из винно-красной в синюю судят о конце реакции:

$$\underset{\text{винно-красный}}{MeInd} + H_2Y^{2-} = \underset{\text{бесцветный}}{[MeY]^{2-}} + \underset{\text{синий}}{Ind^{2-}} + 2H^+$$

Определение кальция в присутствии магния основано на том, что в сильнощелочной среде (pH = 12-13) ионы магния образуют осадок гидроксида магния, тогда как ионы кальция остаются в растворе. Для подавления адсорбции ионов Ca^{2+} на поверхности осадка гидроксида магния добавляют сахарозу, которая связывает ионы кальция в комплекс, не подвергающийся адсорбции. Затем проводят трилонометрическое титрование кальция в присутствии индикатора мурексида до изменения цвета от розового до сине-фиолетового.

Порядок выполнения работы.

I. Определение суммы кальция и магния

1. Полученный в мерной колбе образец воды доведите до метки (100 мл) дистиллированной водой и тщательно перемешайте.
2. В колбу для титрования емкостью 250 мл отберите пипеткой 10,00 мл исследуемого раствора.
3. Добавьте 50 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буферного раствора (NH_4OH + NH_4Cl с pH ≈ 9,2) и на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т, раствор должен окраситься в винно-красный цвет.
4. Бюретку заполните титрованным раствором трилона Б (ЭДТА) и оттитруйте пробу при постоянном и тщательном перемешивании до перехода окраски винно-красной через фиолетовую в сине-голубую. При появлении фиолетовой окраски титрование необходимо вести осторожно, чтобы не перетитровать раствор.

   Титрование повторите не менее трех раз и из сходных результатов, отличающихся не более чем на ±0,1 мл, рассчитайте средний объем. Результаты титрования запишите в таблицу.

Объем раствора трилона Б, затраченный на титрование, мл			Средний объем раствора трилона Б, мл	Суммарное содержание кальция и магния, ммоль/л
V_1	V_2	V_3	$V_{ср}$	

5. Рассчитайте суммарное содержание кальция и магния по общепринятой в аналитической химии формуле:

$$n(Ca^{2+} + Mg^{2+}) = \frac{V_{ср}(\text{трилона Б}) \cdot c(\text{трилона Б}) \cdot V_{колбы}(л)}{V_{пробы}} \cdot 1000, \text{ ммоль}$$

где $n(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ – суммарное количество (ммоль) кальция и магния, содержащихся в 1 л воды;

$V_{ср}$(трилона Б) – средний объем трилона Б, затраченный на титрование, мл;

$V_{колбы}$ – объем мерной колбы (л);

c(трилона Б) – молярная концентрация трилона Б (моль/л);

$V_{пробы}$ – объем пипетки (мл).

II. Определение кальция

1. В колбу для титрования емкостью 250 мл отберите пипеткой 10,00 мл исследуемого раствора.
2. Добавьте 50 мл дистиллированной воды, 2 мл 10%-ного или 2М раствора NaOH, 1 мл 20%-ного раствора сахарозы и индикатор мурексид до появления розовой окраски.
3. Бюретку заполните титрованным раствором трилона Б (ЭДТА) и оттитруйте пробу при постоянном перемешивании до перехода розовой окраски в фиолетовую. Титрование проводите медленно при энергичном перемешивании.

Титрование повторите не менее трех раз и из сходных результатов, отличающихся не более чем на ±0,1 мл, рассчитайте средний объем. Результаты титрования запишите в таблицу.

Объем раствора трилона Б, затраченный на титрование, мл			Средний объем раствора трилона Б, мл	Содержание кальция, ммоль
V_1	V_2	V_3	$V_{ср}$	

4. Рассчитайте содержание кальция по формуле:

$$n(\mathrm{Ca}^{2+}) = \frac{V_{ср}(\text{трилона Б}) \cdot c(\text{трилона Б}) \cdot V_{колбы}(л)}{V_{пробы}} \cdot 1000 \text{, ммоль}$$

где $n(Ca^{2+})$ – количество (ммоль) кальция, содержащегося в 1 л воды;

$V_{ср}$(трилона Б) – средний объем трилона Б, затраченный на титрование, мл;

$V_{колбы}$ – объем мерной колбы (л);

$V_{пробы}$ – объем пипетки (10,00 мл);

c(трилона Б) – молярная концентрация трилона Б, моль/л.

$m(Ca^{2+}) = n(Ca^{2+}) \cdot M(1/2Ca^{2+})$, мг-экв/л

III. Определение магния

Из общего количества кальция и магния вычтите содержание кальция:

$n(Mg^{2+}) = [n(Ca^{2+}) + n(Mg^{2+})] - n(Ca^{2+})$, моль;

$m(Mg^{2+}) = n(Mg^{2+}) \cdot M(1/2Mg^{2+})$, мг-экв/л

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Сущность метода.
4. Порядок выполнения работы.
5. Результаты полученных опытных данных.
6. Расчеты по полученным данным.
7. Выводы по работе.

Литература

Основная:

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1 –М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.
2. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии. Под ред. В.П. Васильева. – М.: Химия, 2000. – 326 с.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 книгах. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа–М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.

Дополнительная:

4. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Под ред. В.А.Попкова. – М.: Высшая школа, 2008. – 239 с.
5. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. Кн. 1. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2000, – 351 с.
6. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учебное пособие для вузов. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2001, – 463 с.
7. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. – СПб: Химиздат, 2005. – 784 с.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – Химия, 1989. – 448 с.

Приложение

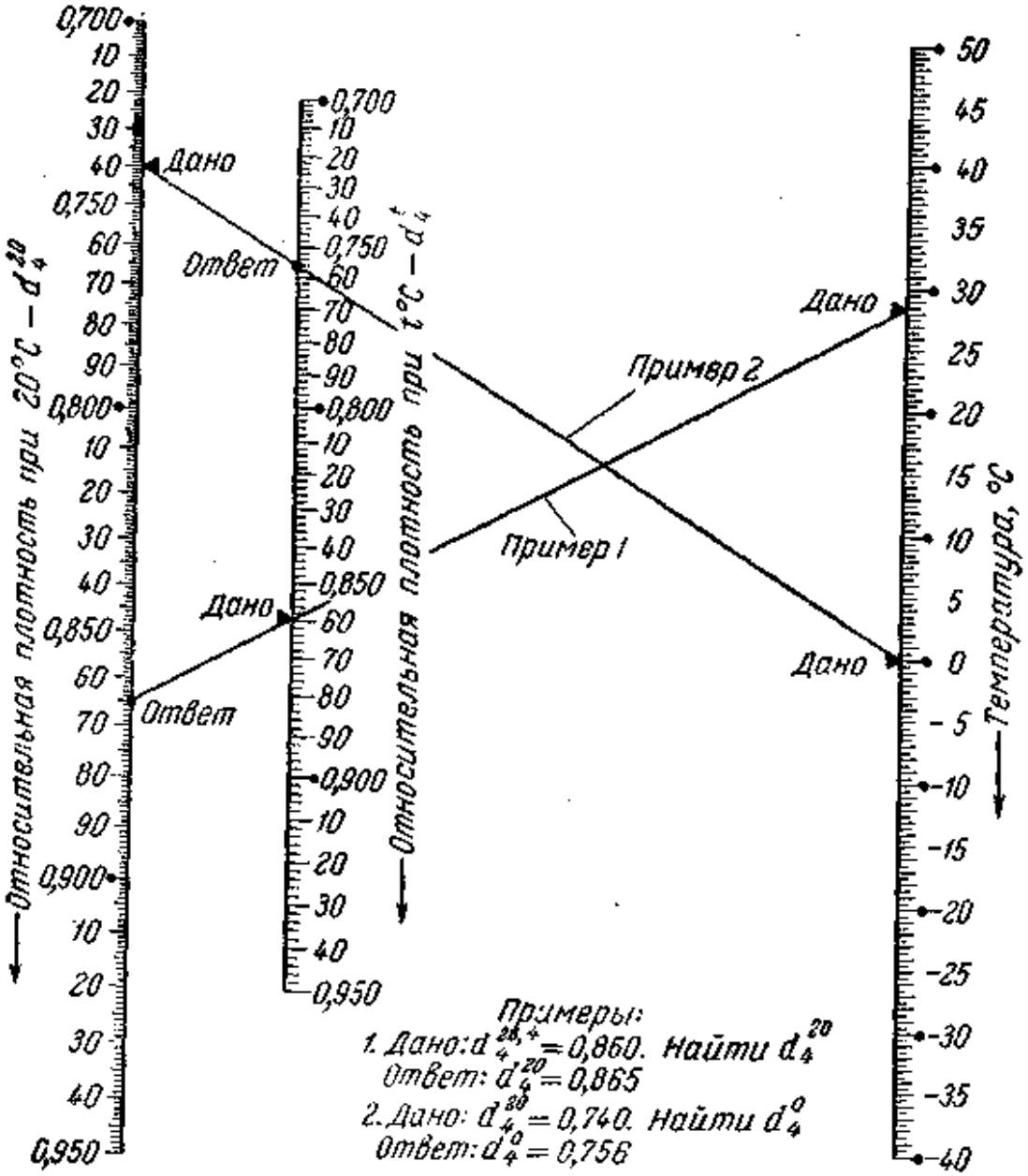
1. Плотности и концентрация растворов соляной кислоты

Плотность г/см^3 при 20°C	Содержание HCl		Плотность г/см^3 при 20°C	Содержание HCl	
	100 г	1 л		100 г	1 л
1,000	0,3600	0,09872	1,105	21,36	6,472
1,005	1,360	0,3748	1,110	22,33	6,796
1,010	2,364	0,6547	1,115	23,29	7,122
1,015	3,374	0,9391	1,120	24,25	7,449
1,020	4,388	1,227	1,125	25,22	7,782
1,025	5,408	1,520	1,130	26,20	8,118
1,030	6,433	1,817	1,135	27,18	8,459
1,035	7,464	2,118	1,140	28,18	8,809
1,040	8,490	2,421	1,145	29,17	9,159
1,045	9,510	2,725	1,150	30,14	9,505
1,050	10,52	3,029	1,155	31,14	9,863
1,055	11,52	3,333	1,160	32,14	$10,22_5$
1,060	12,51	3,638	1,165	33,16	$10,59_5$
1,065	13,50	3,944	1,170	34,18	10,97
1,070	$14,49_5$	4,253	1,175	35,20	11,34
1,075	$15,48_5$	4,565	1,180	36,23	11,73
1,080	16,47	4,878	1,185	37,27	12,11
1,085	17,45	5,192	1,190	38,32	12,50
1,090	18,43	$55,509_5$	1,195	39,37	12,90
1,095	19,41	5,829	1,198	40,00	13,14
1,100	20,39	6,150			

2. Плотности и концентрация растворов хлорида натрия

Плотность г/см^3 при 20°C	Содержание NaCl		Плотность г/см^3 при 20°C	Содержание NaCl		Плотность г/см^3 при 20°C	Содержание NaCl	
	100 г	1 л		100 г	1 л		100 г	1 л
1,005	1,00	10,1	1,044	6,4	66,6	1,101	14,0	154
1,007	1,2	12,1	1,046	6,6	68,7	1,105	14,5	160
1,008	1,4	14,2	1,048	6,8	70,8	1,109	15,0	166
1,009	1,6	16,2	1,049	7,0	73,9	1,113	15,5	173
1,0011	1,8	18,3	1,051	7,2	76,0	1,116	16,0	179
1,013	2,0	20,03	1,052	7,4	78,1	1,120	16,5	185
1,015	2,2	22,4	1,053	7,6	80,2	1,124	17,0	191
1,016	2,4	24,5	1,055	7,8	82,3	1,128	17,5	198
1,017	2,6	26,5	1,056	8,0	84,5	1,132	18,0	204
1,019	2,8	28,6	1,058	8,2	86,6	1,136	18,5	211
1,020	3,0	30,6	1,059	8,4	88,7	1,140	19,0	217
1,022	3,2	32,7	1,060	8,6	91,0	1,144	19,5	224
1,023	3,4	34,7	1,062	8,8	93,2	1,148	20,0	230
1,024	3,6	36,8	1,063	9,0	95,6	1,152	20,5	237
1,026	3,8	38,8	1,065	9,2	97,9	1,156	21,0	243
1,027	4,0	41,1	1,066	9,4	100,2	1,160	21,5	250
1,029	4,2	43,1	1,067	9,6	102,5	1,164	22,0	256
1,030	4,4	45,2	1,069	9,8	104,8	1,168	22,5	263
1,031	4,6	47,3	1,071	10,0	107,1	1,172	23,0	270
1,033	4,8	49,4	1,075	10,5	112,6	1,176	23,5	277
1,034	5,0	51,7	1,078	11,0	118	1,180	24,0	283
1,036	5,2	53,7	1,082	11,5	124	1,183	24,5	290
1,038	5,6	57,8	1,086	12,0	130	1,185	25,0	297
1,040	5,8	59,9	1,093	13,0	142	1,189	25,5	304
1,041	6,0	62,5	1,097	13,5	148	1,200	26,4	318
1,043	6,2	64,5						

3. Номограмма для введения температурной поправки к плотности



4. Стандартные восстановительные (редокс) потенциалы (25°С)

Полуреакция	φ°, В	Полуреакция	φ°, В
$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag\downarrow$	+0,80	$[Mn(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Mn(CN)_6]^{4-}$	–0,24
$[Ag(NH_3)_2]^+ + e \rightleftarrows Ag\downarrow + 2NH_3$	+0,373	$MnO_4^- + e \rightleftarrows MnO_4^{2-}$	+0,56
$AgCl + e \rightleftarrows Ag\downarrow + Cl^-$	+0,283	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$Au^+ + e \rightleftarrows Au\downarrow$	+1,68	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^-$	+0,60
$Au^{3+} + 2e \rightleftarrows Au^+$	+1,41	$[Mo(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Mo(CN)_6]^{4-}$	+0,73
$Au^{3+} + 3e \rightleftarrows Au\downarrow$	+1,50	$N_2 + 8H^+ + 6e \rightleftarrows 2NH_4^+$	+0,26
$Br_2 + 2e \rightleftarrows 2Br^-$	+1,09	$NO_3^- + H_2O + e \rightleftarrows NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
$HBrO + H^+ + 2e \rightleftarrows Br^- + H_2O$	+1,34	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$	+0,94
$BrO_3^- + 5H^+ + 4e \rightleftarrows BrO + 2H_2O$	+1,45	$NO_3^- + 2H^+ + e \rightleftarrows NO_2 + H_2O$	+0,80
$Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$	+1,36	$NO_3^- + H_2O + e \rightleftarrows NO_2 + 2OH^-$	–0,86
$Co^{3+} + e \rightleftarrows Co^{2+}$	+1,95	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows NO + 2H_2O$	+0,96
$Co^{2+} + 2e \rightleftarrows Co\downarrow$	–0,29	$NO_3^- + 2H_2O + 3e \rightleftarrows NO + 4OH^-$	–0,14
$Co^{3+} + 3e \rightleftarrows Co\downarrow$	+0,46	$HNO_2 + H^+ + e \rightleftarrows NO + H_2O$	+1,00
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]^{2+}$	+0,1	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O$	+1,23
$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	–0,41	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O$ (pH=7)	+0,82
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH^-$	+0,40
$[Cr(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Cr(CN)_6]^{4-}$	–1,28	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2O_2$	+0,68
$Cu^+ + e \rightleftarrows Cu\downarrow$	+0,53	$O_2 + H_2O + 2e \rightleftarrows HO_2^- + OH^-$	–0,08
$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu\downarrow$	+0,35	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O$	+1,77
$Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^+$	+0,16	$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftarrows 3OH^-$	+0,88
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftarrows CuI$	+0,86	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows O_2 + H_2O$	+2,07
$F_2 + 2e \rightleftarrows 2F^-$	+2,77	$O_3 + H_2O + 2e \rightleftarrows O_2 + 2OH^-$	+1,24
$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	+0,77	$S + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2S$	+0,17
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36	$S + 2e \rightleftarrows S^{2-}$	–0,48
$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$	0,00	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows SO_2 + 2H_2O$	+0,17
$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$ (pH = 7)	–0,414	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightleftarrows SO_3^{2-} + 2OH^-$	–0,93
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	+0,91	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$	+0,09
$Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg\downarrow$	+0,85	$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn\downarrow$	–0,14
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftarrows 2Hg$	+0,80	$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$	+0,15
$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$	+0,54	$Tl^+ + e \rightleftarrows Tl\downarrow$	–0,36
$IO_3^- + 5H^+ + 4e \rightleftarrows HIO + 2H_2O$	+1,14	$Tl^{3+} + 2e \rightleftarrows Tl^+$	+1,25
$HIO + H^+ + 2e \rightleftarrows I^- + H_2O$	+0,99	$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn\downarrow$	–0,76
$Mn^{3+} + e \rightleftarrows Mn^{2+}$	+1,51	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn\downarrow + 4NH_3$	–1,04
$Cd^{2+} + e \rightleftarrows Co^{2+}$	–0,403		

5. Характерные свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	p*K*	Интервал перехода окраски	p*T*	Цвет	
				кислотная форма	основная форма
Тимоловый синий	1,6	1,2–2,8	2,0	красный	желтый
Метиловый желтый	3,1	2,9–4,0	3,0	красный	желтый
Метиловый оранжевый	3,5	3,2–4,4	4,0	красный	желтый
Бромкрезоловый зеленый	4,9	3,8–5,4	4,5	желтый	синий
Метиловый красный	5,0	4,2–6,2	5,5	красный	желтый
Бромкрезоловый пурпурный	6,4	5,2–6,8	6,0	желтый	фиолетовый
Бромтимоловый синий	7,1	6,0–7,6	7,0	желтый	синий
Феноловый красный	8,0	6,8–8,2	7,5	желтый	красный
Тимоловый синий	9,0	8,0–9,2	8,5	желтый	синий
Фенолфталеин	8,7	8,2–10,0	9,0	бесцветный	розовый
Тимолфталеин	9,2	9,8–10,5	10,0	бесцветный	синий
Ализориновый желтый	10,07	10,1–12,0	11,0	желтый	фиолетовый

Метрическая система мер

Меры длины или линейные	Меры массы
1 километр (км) = 1000 метров (м) **1 метр (м) = 10 дециметр (дм) = 100 сантиметров (см)** **1 дециметр (дм) = 10 сантиметров (см)** **1 сантиметр (см) = 10 миллиметров (мм)**	**1 тонна (т) = 1000 килограммов (кг)** **1 центнер (ц) = 100 килограммов (кг)** **1 килограмм (кг) = 1000 граммов (г)** **1 грамм (г) = 1000 миллиграммов (мг)** **1 кг = $1\cdot10^3$ г = $1\cdot10^6$ мг** **1 г = $1\cdot10^3$ мг = $1\cdot10^6$ мкг** **1 г = $1\cdot10^{-3}$ кг** **1 мг = $1\cdot10^{-3}$ г** **1 мкг = $1\cdot10^{-6}$ г**
Меры площади	**Меры объема**
1 км^2 = 1 000 000 м^2 **1 м^2 = 100 дм^2 = 10 000 см^2** **1 см^2 = $1\cdot10^{-4}$ м^2**	**1 м^3 = 1 000 дм^3 = 1 000 000 см^3** **1 дм^3= 1000 см^3** **1 л = 1 дм^3** **1 м^3 = 1 000 л = 1 000 000 мл** **1 м^3 =$1\cdot10^3$ л = $1\cdot10^6$ мл** **1 л = $1\cdot10^{-3}$ м^3** **1 мл = $1\cdot10^{-3}$ л**

Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц и их обозначения

Множитель, на который умножается основная единица	Наименование	Обозначение	Множитель, на который умножается основная единица	Наименование	Обозначение
10^{12}	тера	Т	0,1	деци	д
10^{9}	гига	Г	10^{-2}	санти	с
10^{6}	мега	М	10^{-3}	милли	м
10^{3}	кило	к	10^{-6}	микро	мк
10^{2}	гекто	г	10^{-9}	нано	н
10	дека	да	10^{-12}	пико	п

Оглавление

Предисловие 3
Общие правила работы в химической лаборатории 4
Правила техники безопасности 5
Тема 1. Введение в количественный анализ 8
1.1. Основные понятия, определения, формулы 8
1.2. Классификации растворов 11
1.3. Правила оформления результатов в химии 13
1.4. Способы выражения концентрации вещества в растворе 14
Обучающие задачи 21
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 25
Тема 2. Техника лабораторных работ 27
2.1. Химическая посуда 27
2.2. Мытье химической посуды 34
2.3. Классификация и приготовление реактивов 34
2.4. Техника работы с мерной посудой 36
2.4.1. Техника работы с мерной колбой 36
2.4.2. Техника работы с пипеткой 36
2.4.3. Техника работы с бюреткой 37
2.5. Ареометр. Техника работы с ареометром 39
Тема 3. Приготовление растворов заданной концентрации 40
3.1 Приготовление раствора из навески твердого вещества 40
3.2 Приготовление растворов методом разбавления концентрированных растворов 41
3.3. Приготовление растворов из фиксаналов 42
Обучающие задачи 43
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 46
УИРС. Тема: Приготовление растворов заданных концентраций 48
Тема 4. Введение в титриметрический анализ 51
4.1. Основные понятия, определения, формулы 51
4.2. Способы титрования 55
4.3. Классификация методов титриметрического анализа 56
4.3.1. Типы и сущность кислотно-основного титрования 59
Обучающие задачи 64
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 65
УИРС. Тема: Приготовление рабочего раствора хлороводородной кислоты (ацидиметрия) 66
УИРС. Тема: Определение содержания аммиака в водном растворе 69
4.3.2. Оксидиметрия 70
Перманганатометрия 72
Обучающие задачи 74
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 76
УИРС. Тема: Определение содержания пероксида водорода в водных растворах методом перманганатометрии 77

Йодиметрия, йодометрия 81
Обучающие задачи 83
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 84
УИРС. Тема: Определение концентрации кислорода, растворенного в воде ... 85
УИРС. Тема: Определение содержания остаточного активного хлора в воде методом йодометрии 88
4.3.3. Метод осаждения 90
Аргентометрия 91
Обучающие задачи 92
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 93
4.3.4. Комплексиметрическое (комплексометрическое) титрование 95
Обучающие задачи 97
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 99
УИРС. Тема: Определение жесткости воды комплексонометрическим титрованием 99
УИРС. Тема: Комплексонометрическое определение содержания ионов кальция и магния в воде 101
Литература 104
Приложение 105