

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2020**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра физической химии

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2020

УДК 543 (073)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА: Методические указания к практическим занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *И.В. Берлинский, Д.С. Луцкий, М.А. Пономарева, Ю.А. Машукова*. СПб, 2020. 43 с.

Изложен теоретический материал по методам качественного и количественного анализа. Приведены примеры решений типовых задач.

Предназначены для студентов бакалавриата направления 18.03.01 «Химическая технология».

Научный редактор проф. *О.В. Черемисина*

Рецензент доц. *Н.Г. Суходолов* (Санкт-Петербургский государственный университет)

© Санкт-Петербургский
горный университет, 2020

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

Сост.: *И.В. Берлинский, Д.С. Луцкий, М.А. Пономарева, Ю.А. Машукова*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
физической химии

Ответственный за выпуск *И.В. Берлинский*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 27.05.2020. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 2,5. Усл.кр.-отт. 2,5. Уч.-изд.л. 2,3. Тираж 75 экз. Заказ 318. С 34.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2

ВВЕДЕНИЕ

Изучение дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» предполагает формирование у студентов:

- получение базовых теоретических основ, общих законов и закономерностей методов инструментального анализа;
- формирование представлений в области методов аналитических исследований, применяемых в заводских лабораториях отделов охраны окружающей среды;
- приобретение навыков практического применения полученных знаний для самостоятельной работы.

Главным содержанием практических занятий является работа каждого обучающегося по овладению практическими умениями и навыками профессиональной деятельности. Практические занятия дополняют основной лекционный курс. Целью практических занятий является совершенствование умений и навыков решения практических задач.

Задачей качественного анализа является определение ионного состава анализируемого вещества без определения количественного содержания соответствующих элементов. Эта задача может быть решена с помощью химических, физико-химических, спектральных и других методов.

Количественный анализ – совокупность экспериментальных методов, которые позволяют определять в образце анализируемого материала количественное содержание отдельных составных частей или примесей.

Целью количественного анализа является определение количественных соотношений химических соединений, ионов и элементов, входящих в состав исследуемых веществ.

Методы количественного анализа подразделяют на химические и физические. Химические методы анализа основаны на проведении аналитических реакций, количественно протекающих в растворах, расплавах, твёрдых телах или газах. Они образуют две группы методов: весовой и объёмный анализ.

Выполнение гравиметрического (весового) анализа заключается в точном измерении массы анализируемого компонента в исследуемом веществе.

При титриметрическом (объемном) анализе количественный состав исследуемой пробы определяют путём точного измерения объёма раствора реагента известной концентрации (титранта), взаимодействующего в эквивалентных количествах с определяемым веществом.

Физические методы связаны с изучением спектров и других физических свойств веществ, зависящих от их состава.

1. РАСЧЕТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ

1.1. Краткие теоретические сведения

Массовую долю элемента в составе сложного химического соединения вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{zM_i}{M_{M_zAn_y}} \cdot 100\%,$$

где z – стехиометрический индекс элемента в формуле химического соединения; M_i – молярная масса искомого элемента, г/моль; $M_{M_zAn_y}$ – молярная масса химического соединения г/моль.

Массовую долю элемента в виде оксида в составе сложного химического соединения вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{z \cdot M_{M_xO_y}}{x \cdot M_{M_zAn_y}} \cdot 100\%,$$

где z – стехиометрический индекс элемента в формуле химического соединения; $M_{M_xO_y}$ – молярная масса оксида элемента, г/моль; x – стехиометрический индекс элемента в формуле его оксида; $M_{M_zAn_y}$ – молярная масса химического соединения г/моль.

Используя соотношение молярных масс можно вычислить массу одного вещества по массе другого:

$$m_{M_xAn_y} = m_{N_xAn_z} \frac{z \cdot M_{M_xAn_y}}{y \cdot M_{N_xAn_z}};$$

или

$$m_{M_xAn_y} = m_{N_zAn_y} \frac{z \cdot M_{M_xAn_y}}{y \cdot M_{N_zAn_y}}.$$

1.2. Примеры решения задач

Пример 1. Вычислить массовую долю железа и оксида железа (III) в составе гидроксида железа (III).

Решение:

1. Массовую долю железа в составе его гидроксида вычисляют по формуле:

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} \cdot 100\% = \frac{56}{56 + 3 \cdot 17} \cdot 100\% = \frac{56}{107} \cdot 100\% = 52,34\%.$$

2. Массовую долю оксида железа (III) в составе его гидроксида вычисляют по формуле:

$$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} \cdot 100\% = \frac{160}{2 \cdot 107} \cdot 100\% = \frac{160}{214} \cdot 100\% = 74,77\%.$$

Пример 2. Вычислить массовую долю алюминия и оксида алюминия в составе его сульфата.

Решение:

1. Массовую долю алюминия вычисляют по формуле:

$$\omega_{\text{Al}} = \frac{2M_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 27}{2 \cdot 27 + 3 \cdot 96} \cdot 100\% = \frac{54}{342} \cdot 100\% = 15,79\%.$$

2. Массовую долю оксида алюминия вычисляют по формуле:

$$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{2M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} \cdot 100\% = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} \cdot 100\% = \frac{302}{342} \cdot 100\% = 29,82\%.$$

Пример 3. Какую массу сульфата бария можно получить из 1,2083 г сульфата алюминия?

Решение:

$$m_{\text{BaSO}_4} = m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \frac{3M_{\text{BaSO}_4}}{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} = 1,2083 \frac{3 \cdot 233}{342} = 2,47 \text{ г.}$$

Пример 4. Какую массу гидроксида железа (III) можно получить из 2,0287 г сульфата железа (III)?

Решение:

$$m_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = m_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} \frac{2M_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{M_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}} = 2,0287 \cdot \frac{2 \cdot 107}{400} = 1,08 \text{ г.}$$

1.3. Задачи для решения

1. Вычислить массовую долю церия и оксида церия (III) в сульфате церия (III).
2. Вычислить массовую долю хрома и оксида хрома (III) в бихромате аммония.
3. Вычислить массовую долю калия и оксида калия в перманганате калия.
4. Вычислить массовую долю железа и оксида железа (III) в сульфате железа (II).
5. Какую массу сульфата бария можно получить из 5,0304 г сульфата алюминия?
6. Какую массу сульфата серебра можно получить из 0,4562 г сульфата железа (III)?

2. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА ЭКВИВАЛЕНТОВ К ВЫЧИСЛЕНИЯМ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2.1. Краткие теоретические сведения

Массовая доля:

$$\omega = \frac{m_{\text{р.в.}}}{m_{\text{р-р}}} \cdot 100\%.$$

Массовая концентрация, выраженная в граммах на литр:

$$C = \frac{m_{\text{р.в.}}}{V_{\text{р-р}}}.$$

Молярная концентрация или молярность:

$$C_M = \frac{n_{\text{р.в.}}}{V_{\text{р-р}}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{M_{\text{в.}} \cdot V_{\text{р-р}}}.$$

Моляльная концентрация или моляльность:

$$C_m = \frac{n_{\text{р.в.}}}{m_{\text{р-ль}}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{M_{\text{р.в.}} \cdot m_{\text{р-ль}}}.$$

Мольная доля:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Нормальная концентрация или нормальность:

$$C_N = \frac{n_{\text{э.р.в.}}}{V_{\text{р-р}}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{\mathcal{E}_M \cdot V_{\text{р-р}}} z = zC_M.$$

где $m_{\text{р.в.}}$ – масса растворенного вещества; $M_{\text{р.в.}}$ – молярная масса растворенного вещества; \mathcal{E}_M – эквивалентная масса растворенного вещества; $n_{\text{р.в.}}$ – количество растворенного вещества, моль; $n_{\text{э.р.в.}}$ – количество эквивалентов растворенного вещества; $m_{\text{р-р}}$ – масса раствора; $V_{\text{р-р}}$ – объем раствора; $m_{\text{р-ль}}$ – масса растворителя, кг; z – количество обменных эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в одном его моле.

Для кислот z соответствует основности кислоты, т. е. числу атомов водорода в составе кислоты, обмениваемых в данной реакции на металл или нейтрализуемых основанием.

Для оснований z соответствует кислотности основания, т.е. числу гидроксильных групп в составе основания, обмениваемых на кислотный остаток или нейтрализуемых кислотой.

Для солей z рассчитывают как произведение числа атомов и степени окисления металла в составе соли.

Для окислителей и восстановителей в окислительно-восстановительных реакциях z – изменение их степени окисления в ходе реакции.

Некоторые соотношения между различными способами выражения концентрации раствора:

$$C_M = \frac{\omega\% \cdot 10 \cdot d_{\text{р-р}}}{M_{\text{р.в.}}};$$

$$C_m = \frac{\omega\% \cdot 1000}{M_{\text{р.в.}}(100 - \omega\%)};$$

$$x = \frac{\omega\%}{M_{\text{р.в.}} \left(\frac{\omega\%}{M_{\text{р.в.}}} + \frac{100 - \omega\%}{M_{\text{р-ля}}} \right)};$$

$$C_{\text{р.в.}} = C_M^{\text{р.в.}} \cdot M_{\text{р.в.}} = \frac{C_N^{\text{р.в.}}}{z_{\text{р.в.}}} \cdot M_{\text{р.в.}};$$

$$C_{\text{р.в.}} = \omega_{\%} \cdot 10 \cdot d_{\text{р-р}}$$

2.2. Примеры решения задач

Пример 1. Выразить концентрацию раствора, содержащего массовую долю серной кислоты 30 % плотностью 1,218 г/см³ всеми возможными способами.

Решение:

1. Рассчитать массовую концентрацию раствора:

$$C = \omega_{\%} \cdot 10 \cdot d_{\text{р-р}} = 30 \cdot 10 \cdot 1,2128 = 365,4 \text{ г/л.}$$

2. Рассчитать молярную концентрацию раствора:

$$C_M = \frac{C}{M_{\text{р.в.}}} = \frac{365,4}{98} = 3,73 \text{ моль/л.}$$

3. Рассчитать нормальную концентрацию раствора:

$$C_N = z C_M = 2 \cdot 3,73 = 7,46 \text{ экв/л.}$$

4. Рассчитать моляльную концентрацию раствора:

$$C_m = \frac{\omega_{\%}/M_{\text{р.в.}}}{100 - \omega_{\%}} \cdot 1000 = \frac{30/98}{100 - 30} \cdot 1000 = 4,37 \text{ моль/кг.}$$

5. Рассчитать мольную долю растворенного вещества

$$x = \frac{\omega_{\%}/M_{\text{р.в.}}}{\frac{\omega_{\%}}{M_{\text{р.в.}}} + \frac{100 - \omega_{\%}}{M_{\text{р-ля}}}} \cdot 100\% = \frac{30/98}{\frac{30}{98} + \frac{100 - 30}{18}} \cdot 100\% = 7,3\%.$$

Пример 2. Выразить всеми возможными способами концентрацию раствора плотностью 1,011 г/см³, содержащего 2,00 г нитрата калия в 100 мл воды.

Решение:

1. Вычислить массовую долю нитрата калия:

$$\omega_{\text{KNO}_3} = \frac{m_{\text{KNO}_3}}{m_{\text{p-p}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{KNO}_3}}{m_{\text{KNO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = \frac{2}{2 + 100} \cdot 100\% = 1,96\%.$$

2. Вычислить моляльную концентрацию раствора нитрата калия, учитывая, что плотность воды равна 1 г/см^3 :

$$C_m^{\text{KNO}_3} = \frac{n_{\text{KNO}_3}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{KNO}_3}}{M_{\text{KNO}_3} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2}{101 \cdot 100} \cdot 1000 = \frac{0,0198}{100} \cdot 1000 = 0,198 \text{ моль/кг.}$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем воды, мл; 1000 – коэффициент пересчета массы воды в кг.

3. Рассчитать молярную долю нитрата калия:

$$\begin{aligned} x_{\text{KNO}_3} &= \frac{n_{\text{KNO}_3}}{\sum n_i} \cdot 100\% = \frac{n_{\text{KNO}_3}}{n_{\text{KNO}_3} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{KNO}_3}/M_{\text{KNO}_3}}{\frac{m_{\text{KNO}_3}}{M_{\text{KNO}_3}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} \cdot 100\% \\ &= \frac{2/101}{\frac{2}{101} + \frac{100}{18}} \cdot 100\% = \frac{0,0198}{0,0198 + 5,5556} \cdot 100\% \\ &= \frac{0,0198}{5,5754} \cdot 100\% = 0,355\%. \end{aligned}$$

4. Рассчитать массовую концентрацию раствора нитрата калия:

$$C = \omega \cdot 10 \cdot d_{\text{p-p}} = 1,96 \cdot 10 \cdot 1,011 = 19,8156 \text{ г/л.}$$

5. Рассчитать молярную концентрацию раствора нитрата калия:

$$C_M^{\text{KNO}_3} = \frac{C_{\text{KNO}_3}}{M_{\text{KNO}_3}} = \frac{19,8156}{101} = 0,196 \text{ моль/л.}$$

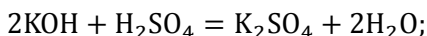
6. Вычислить нормальную концентрацию раствора нитрата калия:

$$C_N = zC_M = 1 \cdot 0,196 = 0,196 \text{ экв/л.}$$

Пример 3. Вычислить объем раствора серной кислоты концентрацией 0,42 моль/л необходимый для нейтрализации 20 мл раствора плотностью 1,053 г/см³ с массовой долей гидроксида калия 6 %?

Решение с использованием расчета по уравнению реакции

1. Составить уравнение реакции:



2. Найти количество вещества KOH:

$$n_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}}} = \frac{\omega \cdot m_{\text{р-р}}}{100 \cdot M_{\text{KOH}}} = \frac{\omega \cdot d_{\text{р-р}} \cdot V_{\text{р-р}}}{100 \cdot M_{\text{KOH}}} = \frac{6 \cdot 1,053 \cdot 20}{100 \cdot 56} = 0,02 \text{ моль.}$$

3. По уравнению реакции на 2 моль KOH приходится 1 моль H₂SO₄, следовательно, для реакции с 0,02 моль гидроксида калия требуется 0,01 моль серной кислоты.

4. Найти объем раствора серной кислоты:

$$V_{\text{р-р}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{C_M^{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,01}{0,42} = 0,0269 \text{ л} = 26,9 \text{ мл.}$$

Решение, основанное на применении закона эквивалентов

1. Вычислить нормальную концентрацию раствора гидроксида калия по уравнению:

$$C_N^{\text{KOH}} = zC_M^{\text{KOH}} = z \frac{\omega\% \cdot 10 \cdot d_{\text{р-р}}}{M_{\text{KOH}}} = 1 \cdot \frac{6 \cdot 10 \cdot 1,053}{56} = 1,128 \text{ экв/л.}$$

2. Вычислить нормальную концентрацию раствора серной кислоты по уравнению:

$$C_N^{\text{KOH}} = zC_M^{\text{KOH}} = 2 \cdot 0,42 = 0,84 \text{ экв/л.}$$

3. Согласно закону эквивалентов, реакция протекает без избытка и недостатка, если количества эквивалентов реагирующих веществ равны, т.е. в данном случае

$$n_{\text{Э}}^{\text{KOH}} = n_{\text{Э}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad \text{или} \quad C_N^{\text{KOH}} V_{\text{p-p}}^{\text{KOH}} = C_N^{\text{H}_2\text{SO}_4} V_{\text{p-p}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

откуда

$$V_{\text{p-p}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_N^{\text{KOH}} \cdot V_{\text{p-p}}^{\text{KOH}}}{C_N^{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{1,128 \cdot 20}{0,84} = 26,9 \text{ мл}$$

Пример 4. Вычислить массовую концентрацию раствора сульфата алюминия, если на взаимодействие с 25 мл этого раствора было израсходовано 50 мл раствора нитрата бария концентрацией 0,25 экв/л.

Решение.

1. Рассчитать нормальную концентрацию раствора сульфата алюминия, применив закон эквивалентов:

$$C_N^{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{C_N^{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{p-p}}^{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}}{V_{\text{p-p}}^{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} = \frac{0,25 \cdot 50}{25} = 0,5 \text{ экв/л.}$$

2. Рассчитать массовую концентрацию раствора сульфата алюминия

$$\begin{aligned} C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} &= C_M^{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \cdot M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{C_N^{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{z_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} \cdot M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \\ &= \frac{0,5}{(2 \cdot 3)} \cdot 342 = 28,5 \text{ г/л.} \end{aligned}$$

2.3. Задачи для самостоятельного решения студентами

1. Выразить концентрацию раствора содержащего массовую долю ортофосфорной кислоты 18 % и плотностью 1,101 г/см³ всеми способами.

2. Выразить концентрацию раствора с массовой концентрацией сульфата никеля (II) 110,9 г/л и плотностью 1,109 г/см³ всеми способами.

3. Вычислить молярную концентрацию раствора соляной кислоты, если на нейтрализацию этого раствора объемом 20 мл израсходовано 10 мл 0,2 н. раствора гидроксида бария.

4. Какой объем 0,5 н. раствора серной кислоты потребуется для осаждения всего бария в виде сульфата из раствора хлорида бария, содержащего 2,3 г бария?

5. Вычислить массовую концентрацию раствора серной кислоты, если на нейтрализацию 75 мл этого раствора было израсходовано 12,5 мл раствора калиевой щелочи концентрацией 0,2 экв/л.

6. Вычислить нормальную концентрацию раствора нитрата серебра, если для осаждения в виде хлорида всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора, потребовалось 50 мл раствора соляной кислоты концентрацией 0,2 экв/л.

3. СОСТАВЛЕНИЕ СХЕМ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

3.1. Общий ход систематического качественного анализа

1. Определяют, к каким аналитическим группам относятся элементы пробы.

2. Разделяют элементы на аналитические группы при помощи групповых реагентов.

2.1. Отделяют элементы второй группы при добавлении соляной кислоты.

2.2. Отделяют элементы третьей группы при добавлении серной кислоты.

2.3. Отбирают пробу для анализа элементов первой аналитической группы.

2.4. Отделяют элементы четвертой группы при добавлении избытка крепкой щелочи.

2.5. Полученный осадок гидроксидов пятой и шестой групп растворяют в соляной или азотной кислоте.

2.6. Отделяют элементы пятой аналитической группы при добавлении избытка концентрированного раствора гидроксида аммония.

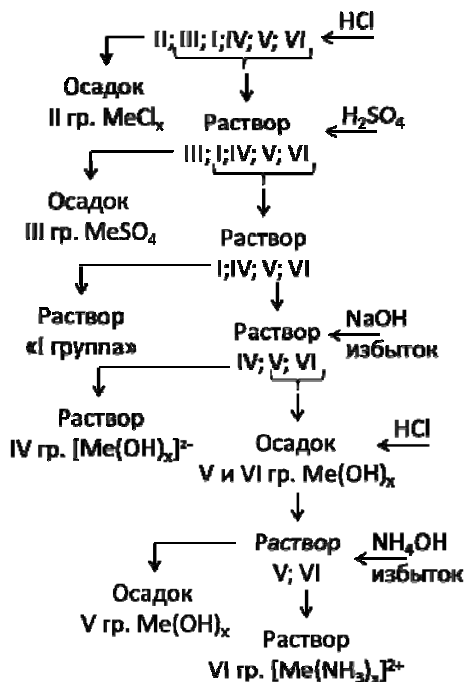


Рис. 1. Схема разделения элементов на аналитические группы при действии групповых реагентов

3. Разделяют, если требуется, и анализируют элементы каждой из аналитических групп.

3.2. Примеры решения задач на составление схем анализа

Пример 1. Составить схему качественного анализа катионов пробы кислых шахтных вод, образующихся при добыче сульфидных полиметаллических руд, содержащих галенит, сфалерит, халькопирит, халькозин, пирит, барит и алюмокалиевые силикаты.

Решение.

1. В соответствии с минералогическим составом руды, шахтные воды могут содержать следующие катионы: Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} , Al^{3+} и K^+ . Заданные катионы по кислотно-основному методу систематического анализа образуют все шесть аналитических

групп: K^+ – I группа, Pb^{2+} – II группа, Ba^{2+} – III группа, Zn^{2+} , Al^{3+} – IV группа, Fe^{3+} – V группа и Cu^{2+} – VI группа.

2. Отделяют вторую аналитическую группу. Для этого к раствору добавляют соляную кислоту. В осадке анализируют свинец.

3. Отделяют третью аналитическую группу. Для этого добавляют серную кислоту. Получают осадок сульфата бария белого цвета. Данная реакция является аналитической по отношению к катиону бария.

4. Отбирают часть раствор для анализа катиона калия.

5. Анализируют калий. Для этого к раствору добавляют гидроксид натрия до $pH = 6$ и гексанитрокобальтат натрия. Получают осадок гексанитрокобальтата натрия, калия желтого цвета.

6. Отделяют четвертую аналитическую группу, содержащую алюминий и цинк. Для этого добавляют избыток концентрированного гидроксида натрия.

7. Разделяют элементы четвертой аналитической группы. Для этого к раствору, содержащему гидроксокомплексы цинка и алюминия, прибавляют хлорид аммония и соляную кислоту до $pH = 5$. При этом образуется осадок гидроксида алюминия.

8. Анализируют алюминий. Для этого осадок промывают водой для удаления избытка хлорида аммония, растворяют в уксусной кислоте, прибавляют гидроксид натрия до $pH = 5$ и алюминон. Получают осадок ауринтрикарбоната аммония, дигидроксоалюминия красного цвета.

9. Анализируют цинк. Для этого к раствору добавляют соляную кислоту до $pH = 2$ и сульфид натрия. Получают осадок сульфида цинка белого цвета.

10. Разделяют железо (II) и медь (II). Для этого осадок смеси гидроксидов пятой и шестой группы растворяют в азотной кислоте и к полученному раствору прибавляют избыток концентрированного гидроксида аммония. Получают осадок гидроксида железа и раствор, содержащий нитрат тетраамминмеди (II). Реакция одновременно является качественной по отношению к катиону меди (II).

11. Анализируют железо. Для этого осадок гидроксида железа (III) растворяют в азотной кислоте и прибавляют роданид калия

Пример 2. Составить схему качественного анализа пробы раствора, содержащего катионы свинца (II), бария, цинка, железа (III) и кобальта (II).

Решение.

1. Проба раствора содержит катионы второй (свинец), третьей (барий), четвертой (цинк), пятой (железо) и шестой (кобальт) аналитических групп.

2. Отделяют вторую аналитическую группу и доказывают присутствие свинца. Для этого к раствору добавляют соляную кислоту. Образуется осадок хлорида свинца, который растворяют в горячей воде и к полученному раствору прибавляют иодид калия. В присутствии свинца получают осадок иодида свинца желтого цвета.

3. Отделяют третью аналитическую группу. Для этого добавляют серную кислоту. Получают осадок сульфата бария белого цвета. Данная реакция является аналитической по отношению к катиону бария.

4. Отделяют четвертую аналитическую группу и доказывают наличие цинка. Для этого к раствору добавляют избыток концентрированного гидроксида натрия. В осадке получают смесь гидроксидов элементов пятой и шестой аналитических групп. В раствор переходит цинк в виде гидроксокомплекса (тетрагидроксоцинкат аниона). К щелочному раствору цинка прибавляют соляную кислоту до $pH = 2$. Происходит разрушение гидроксокомплекса. К кислому раствору прибавляют сульфид натрия. В присутствии цинка получают осадок сульфида цинка белого цвета.

5. Разделяют железо (II) и кобальт (II). Для этого осадок смеси гидроксидов пятой и шестой группы растворяют в азотной кислоте и к полученному раствору прибавляют избыток концентрированного гидроксида аммония. Получают осадок гидроксида железа и раствор, содержащий нитрат гексаамминкобальта (II).

6. Анализируют железо. Для этого осадок гидроксида железа (III) растворяют в азотной кислоте и прибавляют роданид калия или аммония. Получают раствор роданида железа (III) красного цвета.

7. Анализируют кобальт. Для этого к аммиачному раствору прибавляют соляную кислоту до pH раствора равного 5. При этом

происходит разрушение аммиачного комплекса кобальта и достигаются условия правильного протекания качественной реакции. К раствору добавляют сульфат цинка и тетратоданомеркурат аммония. Получают осадок тетратоданомеркурата кобальта голубого цвета.

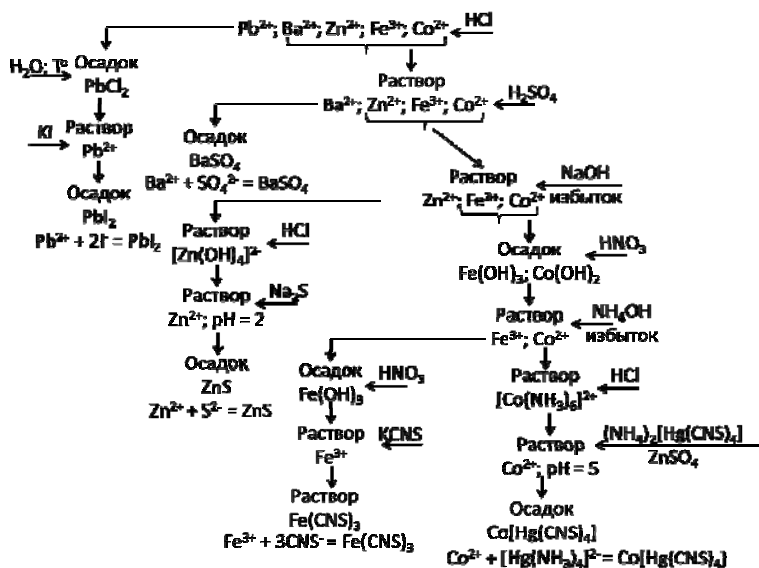


Рис. 3. Решение примера 2

3.3. Задачи для самостоятельного составления схем анализа

1. Составить схему качественного анализа раствора, содержащего катионы кальция, алюминия, марганца (II) и меди.
2. Составить схему качественного анализа раствора, содержащего катионы магния, железа (III), меди (II) и никеля (II)
3. Составить схему качественного анализа раствора, содержащего катионы цинка, алюминия, магния и кадмия.
4. Составить схему качественного анализа пробы раствора сернокислого выщелачивания огарков сульфатизирующего обжига пиритных концентратов, содержащего катионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} .

5. Составить схему качественного анализа пробы раствора, содержащего Al^{3+} , Na^+ , Fe^{3+} , Cr^{2+} .

6. Составить схему качественного анализа пробы объединенных отработанных растворов электролитов гальванического производства, содержащей катионы Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} .

7. Составить схему качественного анализа пробы раствора, полученного разложением комплексной окисленной железной руды, содержащей, кроме оксида железа, англесит PbSO_4 и смитсонит ZnCO_3 .

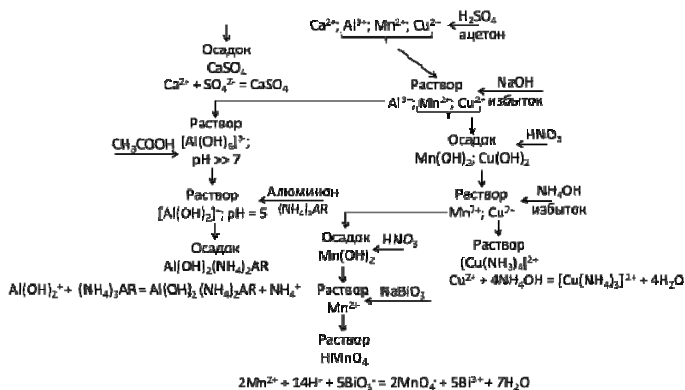


Рис. 4. Решение задачи 1

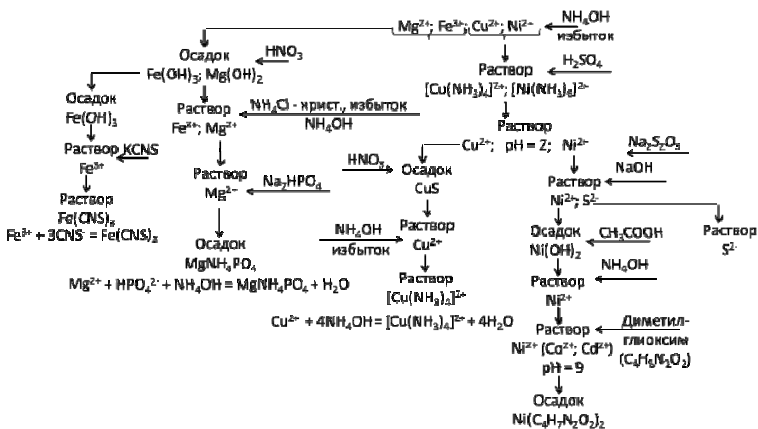


Рис. 5. Решение задачи 2

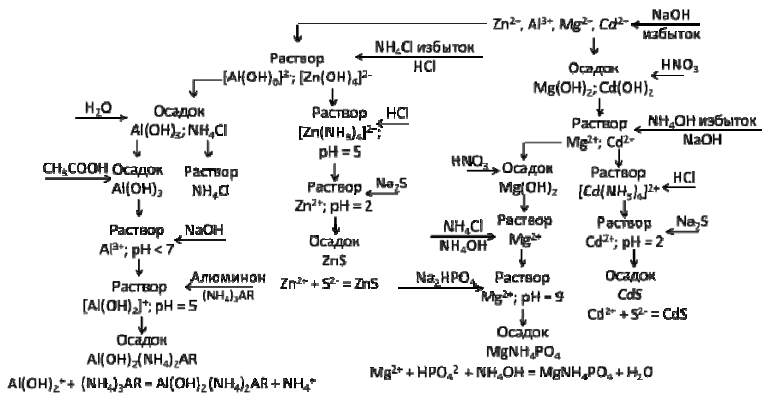


Рис. 6. Решение задачи 3

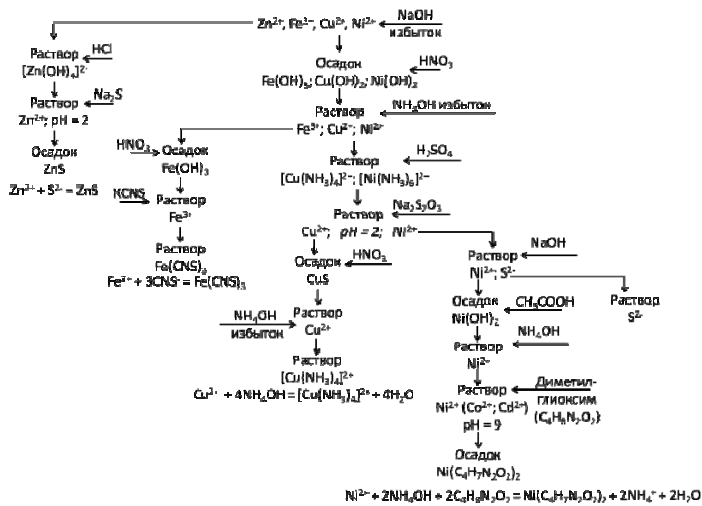


Рис. 7. Решение задачи 4

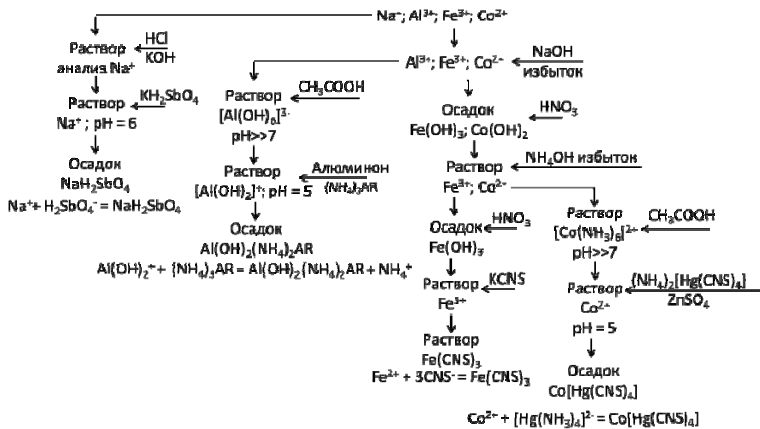


Рис. 8. Решение задачи 5

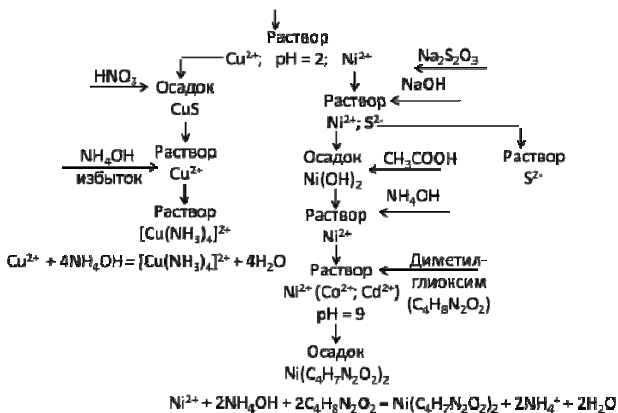


Рис. 9. Решение задачи 6

4. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ НА КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ

4.1. Общий подход к решению задач

1. По описанию протекания качественных и групповых реакций выявляют элементы, содержащиеся в пробе раствора.
2. Составляют схему анализа имеющейся смеси катионов. «Лишние» операции из схемы исключают.
3. Приводят уравнения качественных реакций.

4.2. Примеры решения задач на обработку результатов качественного анализа

К пробе сточной воды добавили 2 н. раствор соляной кислоты, выпавший белый осадок отфильтровали. Осадок на фильтре обработали горячей водой, он не растворился, но под действием раствора аммиака почернел. Фильтрат нейтрализовали до pH ≈ 5 и добавили раствор гексанитрокобальтата (III) натрия. Получили желтый осадок. Какие катионы присутствовали в пробе? Составьте схему анализа.

Решение

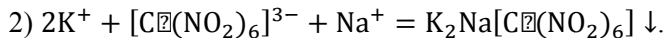
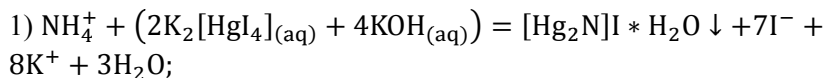
Образование осадка под действием раствора соляной кислоты указывает на присутствие в пробе катионов второй аналитической

группы: ртути, свинца или серебра. Т.к. осадок не растворился под действием горячей дистиллированной воды, то в пробе отсутствуют ионы свинца. Почернение осадка под действием аммиака указывает на присутствие катионов Hg_2^{2+} . Образование осадка при действии гексанитрокобальтата (III) натрия указывает на присутствие в растворе катионов калия.



Рис. 10. Схема анализа

Реакции:



4.3. Задачи для самостоятельной обработки результатов анализа

1. К пробе сточной воды добавили 2 н. раствор соляной кислоты, выпавший белый осадок отфильтровали. Осадок на фильтре обработали горячей водой, он не растворился, но под действием раствора аммиака почернел. Фильтрат нейтрализовали до $\text{pH} \approx 5$ и добавили раствор гексанитрокобальтата (III) натрия. Получили желтый осадок. Какие катионы присутствовали в пробе? Составьте схему анализа.

2. Дана проба сточной воды. При действии этой воды на пластину металлической меди образовалось блестящее пятно. К части сточной воды добавили соляной кислоты и выпал белый осадок. Под действием гидроксида аммония он почернел. После фильтрации белого осадка к части образовавшегося раствора добавили сульфат на-

трия и выпал белый осадок, другой частью раствора подействовали на медную пластину, образовалось блестящее пятно. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

3. Дана проба сточной воды. К части пробы добавили соляную кислоту, выпал белый осадок, растворимый в горячей воде. После фильтрации белого осадка к полученному раствору добавили некоторое количество щелочи, выпал белый осадок, который затем растворился в ее избытке. Часть полученного раствора подкислили до $\text{pH} \approx 5$ и добавили раствор алюминона, образовался красный осадок. К другой части подкисленного раствора добавили сульфид натрия, образовался белый осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

4. К отдельным пробам сточной воды добавили раствор соляной кислоты, осадок не выпал, добавили серной кислоты и этиловый спирт, осадок не выпал, добавили избыток щелочи, выпал белый осадок. Осадок отфильтровали. Полученный фильтрат подкислили до $\text{pH} \approx 2$ и добавили сульфид натрия, выпал белый осадок. Предыдущий осадок растворили в соляной кислоте, к полученному раствору добавили сульфид натрия, выпал желтый осадок. Какие катионы присутствовали в сточной воде? Составьте схему анализа.

5. ПОНЯТИЕ О ВЕСОВОМ ФАКТОРЕ

5.1. Краткие теоретические сведения

Расчет **массовой доли** анализируемого вещества в навеске сухой или жидкой пробы по результатам весового анализа выполняют по формуле:

$$\omega = \frac{m_{\text{в.ф.}} \cdot F}{m_{\text{н.}}} 100\%;$$

где ω – содержание анализируемого вещества, %; $m_{\text{в.ф.}}$ – масса весовой формы, г; F – гравиметрический (аналитический) фактор; $m_{\text{н.}}$ – масса навески анализируемого вещества, г.

Расчет **массовой концентрации** (в г/л) анализируемого вещества в пробе раствора выполняют по формуле:

$$C = \frac{m_{\text{в.ф.}} \cdot F}{V_a} \cdot 1000,$$

где V_a – объем пробы раствора, взятого для проведения анализа (аликвоты), мл; $m_{\text{в.ф.}}$ – масса весовой формы, г; F – гравиметрический (аналитический) фактор.

Весовой фактор позволяет быстро перейти от массы весовой формы к массе определяемого вещества и другим количественным характеристикам пробы, взятой на анализ. Весовой фактор вычисляют, используя соотношение молярных масс анализируемого вещества и весовой формы:

$$F = \frac{z \cdot M_a}{x \cdot M_{\text{в.ф.}}},$$

где M_a – молярная масса соединения определяемого элемента; z – индекс при определяемом элементе в химической формуле весовой формы; $M_{\text{в.ф.}}$ – молярная масса весовой формы; x – индекс при определяемом элементе в химической формуле анализируемого вещества.

Пусть дана масса весовой формы состава M_xA_y . Весовой фактор вещества M_zR_y , содержащего с M_xA_y одинаковый элемент M можно вычислить по формуле:

$$F_{M_zR_y/M_xA_y} = \frac{x \cdot M_{M_zR_y}}{z \cdot M_{M_xA_y}}.$$

Пусть дана масса весовой формы состава $M_z(AC)_x$. Весовой фактор вещества $M_z(AB)_y$, содержащего с $M_z(AC)_x$ одинаковый элемент A можно вычислить по формуле:

$$F_{M_z(AB)_y/M_z(AC)_x} = \frac{x \cdot M_{M_z(AB)_y}}{y \cdot M_{M_z(AC)_x}}.$$

5.2. Примеры решения задач

Пример 1. Определить весовой фактор сульфата алюминия по отношению к весовой форме – сульфату бария.

Решение. В анализируемом веществе ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) и в составе весовой формы (BaSO_4), содержится одинаковый элемент – сера, которая является «ключом» к составлению формулы расчета весового фактора. В формуле сульфата алюминия индекс при сере равен 3, в формуле сульфата бария – единице. Тогда в знаменателе формулы следует проставить множитель 3:

$$F_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{BaSO}_4} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{3 \cdot M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{342}{3 \cdot 233} = 0,4893.$$

Пример 2. Определить весовой фактор хлорида железа (II) по отношению к весовой форме – оксиду железа (III).

Решение. В анализируемом веществе (FeCl_2) и в составе весовой формы (Fe_2O_3), содержится одинаковый элемент – железо, которое является «ключом» к составлению формулы расчета весового фактора. В формуле хлорида железа (II) индекс при железе равен 1, в формуле оксида железа (III) – двум. Тогда в числителе формулы следует проставить множитель 2:

$$F_{\text{FeCl}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \cdot M_{\text{FeCl}_2}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \cdot 127}{160} = 1,5875.$$

5.3. Задачи для решения

1. Из аликвотной части объёмом 50 мл раствора сульфата алюминия осадили сульфат-ион в виде сульфата бария; масса которого составила 0,2640 г. Вычислить концентрацию сульфата алюминия в г/л и в моль/л.

2. Из навески чугунных стружек массой 2,851 г после соответствующей обработки получено 0,0824 г оксида кремния. Вычислить массовую долю кремния в чугуне.

3. При анализе навески апатита массой 0,1112 г получено 0,9926 г сухого осадка $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MgO}$. Вычислить массовую долю P_2O_5 в апатите.

4. Из навески известняка массой 0,5210 г, после растворения её, соответствующих осадений и прокаливания, получено 0,2218 г CaO и 0,0146 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовую долю карбонатов кальция и магния в известняке.

6. ТИТР РАСТВОРА. СПОСОБЫ ЕГО РАСЧЕТА

Помимо эквивалентной концентрации в расчетах результатов титрования используют понятие «**титр раствора**». Понятие «титр» удобно к применению в серийных расчетах, особенно, если на выходе требуется вычислять массовую долю вещества в пробе. Различают две разновидности понятия титр.

1. Титр по рабочему веществу (или просто титр) – масса вещества (г), содержащаяся в одном миллилитре рабочего раствора или титранта. Обозначается T_M , где M – формула вещества, для которого устанавливается титр. **Например**, запись $T_{\text{HCl}} = 0,003610$ обозначает, что в 1 мл раствора соляной кислоты содержится 0,003610 г соляной кислоты.

2. Титр по определяемому веществу показывает какая масса определяемого вещества соответствует массе титранта, содержащейся в 1 мл его раствора. Обозначается T_{M_1/M_2} , где M_1 – формула вещества титранта, M_2 – формула определяемого вещества. **Например** запись $T_{\text{HCl}/\text{CaO}} = 0,002800$ обозначает, что 1 мл раствора соляной кислоты полностью реагирует с 0,002800 г оксида кальция.

Для снижения систематической ошибки к понятию «титр» **вводят поправочный коэффициент K** – число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации раствора к заданной (теоретической) концентрации.

$$K = \frac{T_{\text{пр.}}}{T_{\text{теор.}}} \text{ или } K = \frac{C_N^{\text{пр.}}}{C_N^{\text{теор.}}}$$

Пример. Было задано приготовить раствор гидроксида натрия концентрацией 0,1 экв./л. Методом кислотно-основного титрования установили, что фактическая концентрация приготовленного раствора составила 0,1056 экв./л. Вычислить поправочный коэффициент.

Решение.

$$K = \frac{C_N^{\text{пр.}}}{C_N^{\text{теор.}}} = \frac{0,1056}{0,1} = 1,056.$$

Поправочный коэффициент целесообразно применять при выполнении серийных однотипных расчетов. Для обработки разовых результатов эксперимента проще пользоваться фактически установленным значением концентрации раствора.

Под стандартизацией титранта имеют в виду установление его точной концентрации с относительной погрешностью не более 0,1 %. Высокая точность, с которой определяют концентрацию титранта, является необходимым условием высокой точности объемного анализа.

Процедура стандартизации раствора титранта заключается в приготовлении первичных стандартов, которые используют либо непосредственно в анализе (если позволяет конкретная методика) либо для стандартизации и установления точной концентрации рабочих растворов.

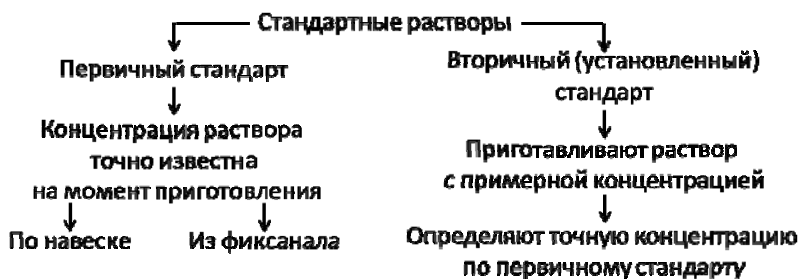


Рис. 11. Классификация стандартных растворов

Первичным стандартным раствором называют раствор, концентрация которого точно известна на момент его приготовления и не подлежит, обычно, какому-либо уточнению. Однако, если это предусмотрено конкретной методикой, концентрацию первичного стандарта приходится уточнять методом весового анализа.

Требования к первичному стандарту

1. Состав вещества должен точно соответствовать химической формуле.

2. Вещество должно быть устойчиво по отношению к кислороду, влаге воздуха, CO_2 при хранении как в сухом виде, так и в форме раствора.

3. Вещество должно иметь, по возможности, большую молярную (эквивалентную) массу, что уменьшает ошибку при взвешивании.

4. Высокая чистота препарата.

5. Легкость получения или дополнительной очистки от примесей.

Первичный стандарт получают двумя способами.

1. Метод навески или весовой метод. Точно отмеренную навеску сухого вещества растворяют в заданном объеме дистиллированной воды. Этот метод считается наиболее точным.

2. Фиксальный метод. Для приготовления раствора применяют специальные ампулы – «фиксаналы» или «стандарт-титры». В такой ампуле содержится заранее отобранное количество сухого вещества или раствора, необходимое для приготовления раствора заданной концентрации. Концентрация и рекомендованный изготовителем объем конечного раствора обычно указан на упаковке. Фиксальный метод является менее трудоемким, чем метод навески, но зато считается менее точным.

Бывает, что изначально не реально приготовить раствор точно заданной концентрации. Это касается веществ, которые

а) портятся при хранении из-за доступа воздуха – все щелочи (как растворы, так и сухие препараты), гигроскопичные соли (хлорид железа, например);

б) меняют свою концентрацию при хранении из-за испарения основного вещества (соляная кислота, аммиак).

В этом случае приготовленный раствор относят к категории установленных. **Установленным раствором или вторичным стандартом** называют раствор, который готовят с приблизительно заданной концентрацией, используя метод навески или метод разбавления, а затем устанавливают его точную концентрацию весовым методом или методом титрования при помощи первичного стандарта. На практике чаще приходится сталкиваться именно с такими растворами.

Способы определения точной концентрации установленных растворов

Метод навесок

В этом методе первичный стандарт применяют в виде сухого вещества.

1. Рассчитывают навеску первичного стандарта по формуле

$$m_{\text{ст.}} = \frac{C_N^T \cdot V_T}{1000} \cdot \mathcal{E}_M^{\text{ст.}} = \frac{C_N^T \cdot V_T}{1000} \cdot \frac{M_{\text{ст.}}}{z_{\text{ст.}}},$$

где C_N^T – предполагаемая (ориентировочная) нормальная концентрация раствора титранта, экв/л; V_T – объем раствора титранта, который предполагается затратить на титрование первичного стандарта, мл (обычно задают объем от 10 до 15 мл); 1000 – переводной коэффициент для объема титранта из миллилитров в литры; $\mathcal{E}_M^{\text{ст.}}$ – эквивалентная масса первичного стандарта, г/экв; $M_{\text{ст.}}$ – молярная масса первичного стандарта, г/моль; $z_{\text{ст.}}$ – фактор эквивалентности первичного стандарта:

Вещество	Общая формула	Расчет z
кислота	$H_x A$	$z = x$
основание	$M(OH)_y$	$z = y$
соль	$M_x A_y$	$z = x \cdot y$

2. На аналитических весах с точностью до 0,0001 г отмеряют несколько навесок первичного стандарта.

3. Навески растворяют в дистиллированной воде объемом от 15 до 20 мл.

4. Полученные пробы титруют раствором, точную концентрацию которого надо установить.

5. Вычисляют точную концентрацию раствора.

Метод аликвоты

1. Готовят раствор первичного стандарта.

2. Отбирают

а) аликвоту первичного стандарта

б) аликвоту вторичного стандарта.

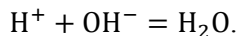
3. Титруют одно другим.

4. Рассчитывают точную концентрацию вторичного стандарта.

7. РАСЧЕТ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

7.1. Кривая титрования щелочи сильной кислотой

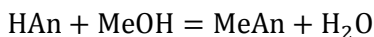
Аналитическая реакция – реакция нейтрализации



1 этап. В растворе присутствует только щелочь и рН раствора определяется ее концентрацией и основностью:

$$pH = 14 + \lg zC_{\text{щ}}.$$

2 этап. Процесс титрования. Происходит постепенная нейтрализация щелочи кислотой:



рН вычисляют по уравнению:

$$pH = 14 + \lg \left(\frac{zC_{\text{щ}}V_{\text{щ}} - zC_{\text{к}}V_{\text{к}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{щ}}} \right).$$

3 этап. Точка эквивалентности. В системе находится только негидролизующаяся соль. рН = 7. На нейтрализацию кислоты затрачен эквивалентный объем кислоты $V_{\text{Э}}$.

4 этап. После точки эквивалентности рН определяется только количеством добавленной кислоты. рН вычисляется по уравнению:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \left(\frac{C_{\text{к}}(V_{\text{к}} - V_{\text{Э}})}{V_{\text{к}} + V_{\Sigma}} \right).$$

Пример. Рассчитать кривую титрования 10 мл 0,1 н. гидроксида натрия 0,1 н. раствором соляной кислоты.

V_{NaOH} , мл	Система	Расчетная формула	pH
0	0,1 н. раствор NaOH	$pH = -\lg(C_{\text{HCl}})$	13,00
1	Титрование гидроксида натрия.	$\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $pH = -\lg\left(\frac{C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}} - C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}}\right)$	12,91
5			12,52
7			12,25
9			11,72
9,5			11,41
9,9			10,70
10	NaCl	Точка эквивалентности, $V_9 = 10$ мл, $V_\Sigma = 20$ мл.	7,00
10,1	Избыток кислоты	$pH = -\lg\left(\frac{C_{\text{HCl}}(V_{\text{HCl}} - V_9)}{V_{\text{HCl}} + V_\Sigma}\right)$	3,48
11			2,49
12			2,20
15			1,85
20			1,60

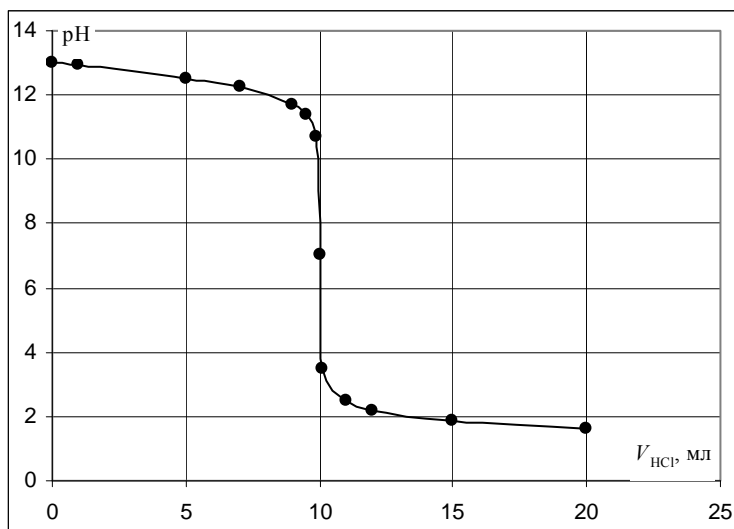


Рис. 12. Кривая титрования сильного основания кислотой.

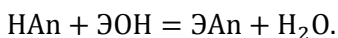
7.2. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

1 этап. В растворе присутствует только слабое основание и рН раствора определяется его концентрацией и константой диссоциации:

$$pH = 14 + \lg \sqrt{K_d C_o} = 14 + 0,5(pK_d - \lg C_o).$$

где C_o – концентрация раствора слабого основания, моль/л.

2 этап. Процесс титрования. Происходит постепенная нейтрализация слабого основания кислотой:



В результате образуется буферная смесь, состоящая из слабого основания, избыток которого присутствует в системе до точки эквивалентности и соли этого основания. рН вычисляется по уравнению для основного буферного раствора:

$$pH = 14 - pK_d + \lg \frac{C_{ЭАн}}{C_{ЭОН}} = pK_d + \lg \frac{C_k V_k}{C_o V_o - C_k V_k},$$

где $C_{ЭАн}$ – концентрация соли слабого основания, $C_{ЭОН}$ – остаточная концентрация слабого основания, V_o – объем пробы основания, взятый для титрования, C_k – концентрация раствора кислоты, V_k – объем раствора кислоты, добавленного в процессе титрования.

3 этап. Точка эквивалентности. На нейтрализацию основания затрачен эквивалентный объем кислоты $V_э$. В системе находится только соль, гидролизующаяся по катиону. рН в точке эквивалентности будет меньше 7 и вычисляется по уравнению:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \sqrt{\frac{K_w}{K_d} C} = -0,5(pK_d + \lg C - pK_w).$$

4 этап. После точки эквивалентности рН определяется только количеством добавленной кислоты:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \left(\frac{C_k (V_k - V_э)}{V_k + V_э} \right),$$

где V_{Σ} – суммарный объем системы в точке эквивалентности;

$$V_{\Sigma} = V_k + V_{\text{Э}}.$$

Пример. Рассчитать кривую титрования 10 мл 0,1 н. гидроксида аммония 0,1 н. раствором соляной кислоты.

V_{NaOH} , мл	Система	Расчетная формула	pH
0	0,1 н. раствор NH_4OH	$pH = 14 + 0,5(pK_a - \lg C_{\text{NH}_4\text{OH}})$	11,12
1	Титрование уксусной кислоты. Образование буферного раствора: $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ $pH = 4,76 + \lg \frac{C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}V_{\text{NH}_4\text{OH}} - C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}}$	10,20
5			9,25
7			8,88
9			8,30
9,5			7,97
9,9			7,25
10	NH_4Cl Точка эквивалентности, $V_{\text{Э}} = 10$ мл, $V_{\Sigma} = 20$ мл.	$pH = 4,625 - \lg \frac{C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NH}_4\text{OH}} + V_{\text{Э}}}$	5,12
10,1	Избыток кислоты	$pH = -\lg[H^+] = -\lg \left(\frac{C_k(V_k - V_{\text{Э}})}{V_k + V_{\Sigma}} \right)$	3,38
11			2,49
12			2,20
15			1,85
20			1,60

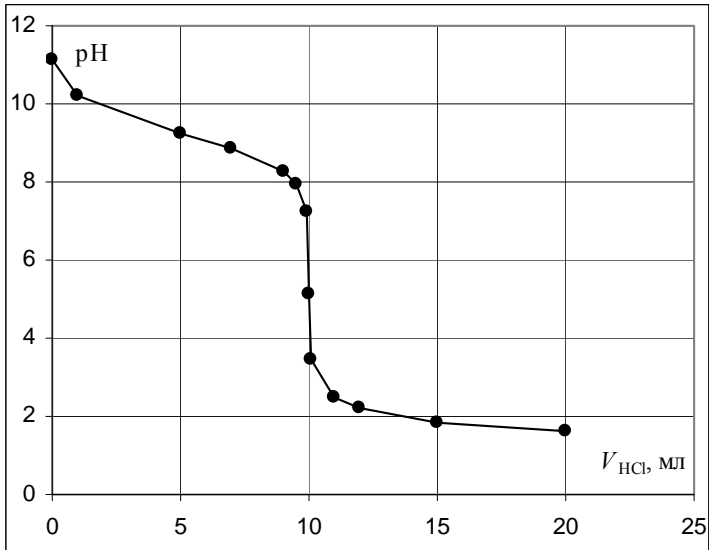


Рис. 13. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой.

Точка эквивалентности находится в кислой области. Для её определения необходим индикатор, изменяющий окраску в выбранном примере в области значений $\text{pH} = 4\text{-}5$. Таковым является метиловый оранжевый.

8. ОБРАБОТКА ДАННЫХ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

8.1. Краткие теоретические сведения

Объемным анализом называют группу методов, основанных на измерении объема раствора с известной концентрацией, который необходимо добавить к пробе для протекания аналитической реакции в соответствии со стехиометрическим уравнением. Добавляемый реагент называют титрантом, а его раствор с заданной концентрацией – титрованным раствором. Для анализа с помощью мерной пипетки отбирают от растворенной пробы точный объем, называемый аликвотным. Задача состоит в определении эквивалентной точки – состояния системы, в котором полностью, в эквивалентных соотношениях, прореагировали определяемый элемент и титрант. Эту задачу решают путем титрования – добавления по каплям к аликвоте пробы раствора титранта. Первая избыточная капля титранта вызывает изменение окраски индикатора или физико-химических свойств раствора (электропроводности, электродного потенциала и т.п.), по которому определяют эквивалентную точку. Соответствующий ей объем титранта называют эквивалентным.

В точке эквивалентности выполняется соотношение, называемое законом эквивалентности для растворов:

$$\frac{C_N}{V_a} = \frac{C_T}{V_E};$$

где C_N – нормальная концентрация раствора пробы, экв/л; V_a – объем пробы, взятый для титрования (аликвота), мл; C_T – нормальная концентрация раствора титранта, экв/л; V_E – эквивалентный объем титранта, мл.

Пользуясь законом эквивалентов рассчитывают концентрацию вещества в пробе раствора по данным о концентрации титранта, его эквивалентного объема и объема аликвоты.

При использовании метода комплексонометрии при расчете результатов по формуле используют не нормальные, а молярные концентрации

8.2. Примеры решения задач

Задача 1. Навеску 0,5251 г технического гидроксида калия растворили в мерной колбе емкостью 100 мл. На титрование 20 мл раствора с фенолфталеином израсходовали 18,0 мл 0,1000 н. HCl. Вычислить процентное содержание КОН в образце.

Решение.

1. По формуле (2) рассчитаем концентрацию 100 мл раствора гидроксида калия:

$$C_{\text{KOH}} = \frac{C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}}{V_a} = \frac{0,1 \cdot 18}{20} = 0,09 \text{ экв/л.}$$

2. Для гидроксида калия число обменных эквивалентов равно 1, следовательно $C_N = C_M = 0,09$ моль/л.

3. Определим количество вещества гидроксида калия в 100 мл раствора:

$$n_{\text{KOH}} = C_{\text{KOH}}V_{\text{KOH}} = 0,09 \cdot 0,1 = 0,009 \text{ моль.}$$

4. Найдем массу гидроксида калия:

$$m_{\text{KOH}} = n_{\text{KOH}}M_{\text{KOH}} = 0,009 \cdot 56 = 0,504 \text{ г.}$$

5. Рассчитаем массовую долю чистого КОН в техническом продукте:

$$\omega_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}^{\text{чист}}}{m_{\text{KOH}}^{\text{тех}}} 100\% = \frac{0,504}{0,5251} 100 = 96\%.$$

Задача 2. Вычислить молярность раствора серной кислоты, если на титрование 20,00 мл его израсходовано 19,20 мл 0,1 н. гидроксида натрия.

Решение.

1. По формуле (2) рассчитаем нормальную концентрацию раствора серной кислоты:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}}{V_a} = \frac{0,1 \cdot 19,2}{20} = 0,096 \text{ экв/л.}$$

2. Для серной кислоты число обменных эквивалентов равно 2, следовательно $C_M = 0,5C_N = 0,048$ моль/л.

8.3. Задачи для решения

1. Какова молярная концентрация серной кислоты, если на титрование 0,4519 г буры $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ израсходовали 16,43 мл этого раствора?

2. Из 6,2270 г буры $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ приготовили 250 мл раствора. На титрование аликвоты 25 мл этого раствора израсходовали 24,17 мл соляной кислоты. Определить нормальную концентрацию растворов буры и соляной кислоты.

3. Для нейтрализации 20 мл 0,2215 н. раствора соляной кислоты требуется 21,4 мл раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$. На нейтрализацию 25 мл уксусной кислоты требуется 22,55 мл раствора гидроксида бария. Вычислить нормальную концентрацию уксусной кислоты.

4. Рассчитать процентное содержание карбоната натрия в растворе с плотностью 1,05 г/см³, если на титрование аликвоты 20 мл по метиловому оранжевому израсходовали 33,45 мл 0,57 н. раствора соляной кислоты.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

Раздел 1. Понятие об аналитической химии

1. Что является основной операцией при проведении анализа вещества химическим методом?

2. В чем заключается роль химических реакций при выполнении анализа физическими методами?

3. В чем заключается роль аналитического оборудования при проведении анализа физико-химическими методами?

4. Что называют пределом обнаружения?

5. Что называют чувствительностью метода анализа?

6. Что понимают под термином «точность метода анализа»?

Раздел 2. Методы разделения и концентрирования

1. Какие из перечисленных параметров (концентрация, pH раствора, маскирующие вещества, температура) влияют на значение коэффициента распределения?

2. При каких значениях коэффициентов разделения и коэффициентов распределения достигается количественное разделение веществ?

3. Какие условия необходимо создать для перехода вещества из водной фазы в органическую?

4. От каких факторов зависит степень извлечения вещества?

Раздел 3. Качественный анализ

1. Физические методы качественного анализа.

2. Определение фазового состава.

3. Химические методы качественного анализа.

4. Систематический качественный анализ.

5. Распределение катионов по аналитическим группам в кислотно-основном методе.

Раздел 4. Количественный анализ

1. Химические методы.

2. Классификация методов количественного анализа.

3. Весовой (гравиметрический) анализ.

4. Реакции, лежащие в основе объемных методов количественного анализа.

5. Ионные равновесия в растворах электролитов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что является задачей качественного анализа?

2. Что является основой качественного химического анализа?

3. Каков может быть видимый результат проведения качественной реакции?

4. В каких случаях специфические качественные реакции не применяют?

5. Что открывают специфическими качественными реакциями?

6. Какие способы анализа различают в зависимости от последовательности аналитических реакций, предотвращающих мешающее действие посторонних ионов раствора?

7. Какой способ анализа основан на использовании качественных реакций и специфических приемов «маскировки» мешающих ионов без предварительного выделения определяемых элементов в группы?

8. Как называют вещество, которое дает одинаковую реакцию по отношению к нескольким элементам?

9. На чем основан систематический качественный анализ?
10. Какое вещество называют групповым реагентом?
11. Что применяют, если анализируемый раствор является сложным по качественному составу, имеется наличие большого количества мешающих определению друг друга ионов?
12. В каком методе систематического анализа выделяют шесть аналитических групп?
13. Каким образом выполняют разделение элементов на аналитические группы?
14. Сколько аналитических групп выделяют в кислотно-основном систематическом анализе?
15. Что можно определить при помощи групповой реакции?
16. Какова задача количественного анализа?
17. Какие выделяют методы количественного анализа?
18. Какие реакции составляют основу весового анализа?
19. Какой вид анализа используют для определения массового соотношения между элементами в пробе?
20. В основе какого из видов химического анализа лежат реакции осаждения?
21. Количественный анализ базируется на двух законах. Каких?
22. Какие требования предъявляют к весовой форме вещества?
23. С какой целью при осаждении используют избыток осадителя?
24. В результате каких действий получают хорошо фильтруемый аморфный осадок?
25. Какое вещество можно использовать в качестве осадителя для весового анализа железа в смеси «железо – медь»?
26. Что является осаждаемой формой при анализе железа?
27. Какие требования предъявляют к весовой форме вещества?
28. При каких условиях проведения опыта получают хорошо фильтруемый кристаллический осадок?
29. Какой раствор отвечает термину «титрант»?

30. Что такое кривая титрования в кислотно-основном методе?
31. Что такое точка эквивалентности?
32. Что такое скачок титрования в кислотно-основном методе?
33. Какие различают виды объемного анализа?
34. Как практически фиксируется точка эквивалентности в кислотно-основном титровании?
35. Какое вещество может быть кислотно-основным индикатором?
36. С чем связано изменение окраски кислотно-основного индикатора?
37. Как определяют точку эквивалентности при иодометрическом титровании?
38. Как определяют точку эквивалентности при перманганатометрическом титровании?
39. Как определяют точку эквивалентности при комплексонометрическом титровании?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Берлинский И.В. Аналитическая химия: учебное пособие / И.В. Берлинский, О.Л. Лобачева: СПб, Из-во «Лема», 2016. 209 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. Часть 1: учеб. для химико-технолог. спец. Вузов / В.П. Васильев: М.: Высш. шк. .1989. 320 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. Часть 2. Физико-химические методы анализа: учебник для химико-технологич. специальностей вузов / В.П. Васильев: М.: Высш. шк. , 1989.- 384 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. М.: Дрофа, 2004.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. М.: Дрофа, 2004.
6. Власова И.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебное пособие / И.В. Власова, С.В. Усова: Омск: ОмГУ, 2014. - 111 с.
7. Дибров И.А. Неорганическая химия. Растворы. Сборник задач. Ред. Дибров И.А. СПб: Изд-во СПГГИ, 2007.
8. Золотов Ю.А. и др. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 1: учебн. для студ. учреждений высш. проф. образования. 5-е изд., стер. М.: Издательский центр «Академия», 2012. 384 с.
9. Золотов Ю.А. и др. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 2: учебн. для студ. учреждений высш. проф. образования. 5-е изд., стер. М.: Издательский центр «Академия», 2012. 416 с.
10. Петрухин О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Ред. Петрухин О.М. М.: Химия, 1993.
11. Петрухин О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. Ред. Петрухин О.М. М.: Химия, 1987. 244 с.
12. Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. Издание 9. ред. Равдель А.А., Пономарева А.М. СПб.: Специальная литература, 2003. 240 с.
13. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоритические основы. Качественный анализ. Учеб. для вузов. 2-е изд., испр. М.: Высш. шк., 2003. 615 с.
14. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Учеб. для вузов. 2-е изд., испр. М.: Высш. шк., 2003. 559 с.
15. Европейская цифровая библиотека Europeana: <http://www.europeana.eu/portal>
16. Словари и энциклопедии на Академике: <http://dic.academic.ru>
17. Электронная библиотека Российской Государственной Библиотеки (РГБ): <http://www.rsl.ru/>
18. Электронная библиотека IQlib: <http://www.iqlib.ru>

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Расчеты с использованием стехиометрических законов.....	5
1.1. Краткие теоретические сведения.....	5
1.2. Примеры решения задач.....	5
1.3. Задачи для решения.....	7
2. Применение закона эквивалентов к вычислениям в аналитической химии.....	7
2.1. Краткие теоретические сведения.....	7
2.2. Примеры решения задач.....	9
2.3. Задачи для самостоятельного решения студентами.....	12
3. Составление схем качественного анализа.....	13
3.1. Общий ход систематического качественного анализа.....	13
3.2. Примеры решения задач на составление схем анализа.....	14
3.3. Задачи для самостоятельного составления схем анализа.....	18
4. Решение задач на качественный анализ катионов.....	22
4.1. Общий подход к решению задач.....	22
4.2. Примеры решения задач на обработку результатов качественного анализа.....	22
4.3. Задачи для самостоятельной обработки результатов анализа.....	23
5. Понятие о весовом факторе.....	24
5.1. Краткие теоретические сведения.....	24
5.2. Примеры решения задач.....	25
5.3. Задачи для решения.....	26
6. Титр раствора. Способы его расчета.....	27
7. Расчет кривых титрования.....	31
7.1. Кривая титрования щелочи сильной кислотой.....	31
7.2. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой.....	33
8. Обработка данных объемного анализа.....	36
8.1. Краткие теоретические сведения.....	36
8.2. Примеры решения задач.....	37
8.3. Задачи для решения.....	38
Теоретические вопросы для самопроверки.....	38
Контрольные вопросы для самопроверки.....	39
Библиографический список.....	42