

Способы титрования

1. Прямое

$A + B = \text{продукты}$

$$n(A) = n(B)$$

2. Косвенное (заместительное)

$A + E = Z + \dots$

реагент заместитель

$Z + B = \text{продукты}$

титрант

$$n(A) = n(Z) = n(B)$$

3. Обратное (по остатку)

$A + C \text{ избыт} = C \text{ остат} + \dots$

$C \text{ остат} + B = \text{продукты}$

титрант

$$n(C) = n(A) + n(B) \quad \longrightarrow \quad n(A) = n(C) - n(B)$$

Приёмы титрования

Метод отдельных навесок

отдельные, близкие по величине, навески анализируемого вещества растворяют в произвольном объеме воды и целиком титруют

$$m_A = \frac{(C_H \cdot V)_H \cdot M_3(A)}{1000}$$

$$m_A = \frac{[(C_H \cdot V)_C - (C_H \cdot V)_B] \cdot M_3(A)}{1000}$$

Метод индентирования

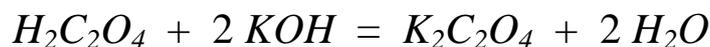
для титрования берут не весь раствор, а только часть его (аликвоту), отмеренную *пипеткой*; при расчете учитывают коэффициент разбавления – отношение объема мерной колбы к объему аликвотной части раствора, взятой для анализа

$$m_A = \frac{(C_H \cdot V)_B \cdot M_3(A)}{1000} \cdot \frac{V_{MK}}{V_A}$$

$$m_A = \frac{[(C_H \cdot V)_C - (C_H \cdot V)_B] \cdot M_3(A)}{1000} \cdot \frac{V_{MK}}{V_A}$$

Пример 1. На титрование 0,126 г щавелевой кислоты потребовалось 22,85 мл раствора едкого кали. Вычислить молярную концентрацию раствора едкого кали и его титр по CH_3COOH .

Решение: Метод прямого титрования, а прием метод отдельных навесок.



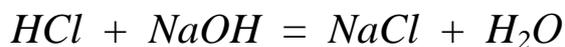
$$C_{\text{H}_{\text{KOH}}} = C_{\text{M}_{\text{KOH}}} \quad f = 1$$

$$C_{\text{H}_{\text{KOH}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \cdot V_{\text{KOH}}} = \frac{0,0126 \cdot 1000}{126 \cdot \frac{1}{2}} = 0,0875 \text{ моль экв/л}$$

$$T_{\text{KOH}/\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{H}_{\text{KOH}}} \cdot M_{\text{ЭКВ}_{\text{CH}_3\text{COOH}}}}{1000} = \frac{0,2 \cdot 60 \cdot 1}{1000} = 0,01200 \text{ г/мл}$$

Пример 2. Навеску едкого натра массой 0,5500 г растворили в 100 мл воды. На титрование 5,00 мл раствора израсходовано 6,80 мл 0,1 М HCl. Вычислить массовую долю (%) примесей в навеске

Решение: Метод прямого титрования, а прием метод пипетирования.



$$\omega_{\text{прим}} = 100\% - \omega_{NaOH} = 100 - \frac{m_{NaOH}}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 \%$$

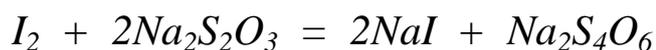
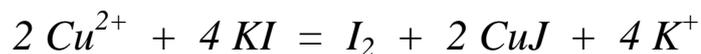
$$m_{NaOH} = \frac{(C_H \cdot V)_{HCl} \cdot M_{\text{ЭКВ}(NaOH)} \cdot V_{\text{КОЛ}}}{1000 \cdot V_{\text{ал}}}$$

$$m_{NaOH} = \frac{0,1 \cdot 6,8 \cdot 40 \cdot 1}{1000} \cdot \frac{100}{5} = 0,5440 \text{ г}$$

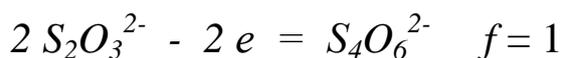
$$\omega_{\text{прим}} = 100 - \frac{0,5440}{0,5500} \cdot 100 \% = 1,09 \%$$

Пример 3. Из навески руды массой 0,6215 г медь перевели в раствор в виде Cu^{2+} , добавили к этому раствору избыток KI и на титрование выделившегося I_2 израсходовали 18,23 мл раствора тиосульфата натрия с $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,006408 \text{ г/мл}$. Рассчитать массовую долю (%) меди в руде.

Решение: Метод косвенного титрования, а прием метод отдельных навесок.



Молярную массу эквивалента и фактор эквивалентности определяемого вещества и титранта находят из полуреакций:



$$\omega_{Cu^{2+}} = \frac{m_{Cu^{2+}}}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 \%$$

$$m_{Cu^{2+}} = \frac{(C_H \cdot V)_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{\text{ЭКВ}(Cu^{2+})}}{1000}$$

$$C_{H(Na_2S_2O_3)} = \frac{T_{Na_2S_2O_3} \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}(Na_2S_2O_3)}}$$

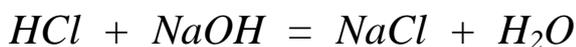
$$C_{H(Na_2S_2O_3)} = \frac{0,006408 \cdot 1000}{158 \cdot 1} = 0,0406 \text{ моль} - \text{ЭКВ/л}$$

$$m_{Cu^{2+}} = \frac{0,0406 \cdot 18,23 \cdot 63,5}{1000} = 0,0469 \text{ г}$$

$$\omega_{Cu^{2+}} = \frac{0,0469}{0,6215} \cdot 100 \% = 7,55 \%$$

Пример 4. Навеску аммонийного удобрения массой 2,6350 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили формальдегид, выделившуюся кислоту оттитровали 18,72 мл раствора с $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,002987 \text{ г/мл}$. Вычислить массовую долю (%) азота в удобрении.

Решение: Метод косвенного титрования, а прием метод пипетирования.



$$n_{\text{экв}}(N) = n_{\text{экв}}(NH_4Cl)$$

$$\omega_N = \frac{m_N}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 \%$$

$$m_N = \frac{(C_H \cdot V)_{NaOH} \cdot M_{\text{экв}(N)}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{кол}}}{V_{\text{ал}}}$$

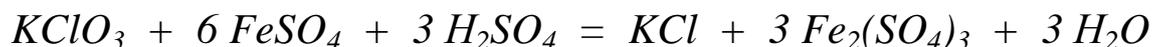
$$C_{H(NaOH)} = \frac{T_{NaOH/H_2C_2O_4} \cdot 1000}{M_{\text{экв}(H_2C_2O_4)}} = \frac{0,002987 \cdot 1000}{90 \cdot \frac{1}{2}} = 0,0664 \text{ моль - экв/л}$$

$$m_N = \frac{0,0664 \cdot 18,72 \cdot 14 \cdot 1}{1000} \cdot \frac{250}{25} = 0,1739 \text{ г}$$

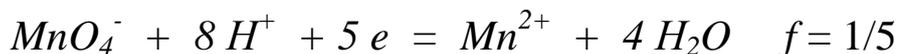
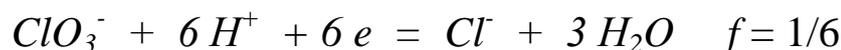
$$\omega_N = \frac{0,1739}{2,6350} \cdot 100 \% = 6,6 \%$$

Пример 5. К раствору $KClO_3$ прибавили 50,00 мл 0,1048 М раствора $FeSO_4$, избыток которого оттитровали 20,00 мл 0,0189 М $KMnO_4$ ($f=1/5$). Какая масса $KClO_3$ содержалась в растворе?

Решение: Метод обратного титрования, а прием метод отдельных навесок.



Молярную массу эквивалента и фактор эквивалентности определяемого вещества и титранта находят из полуреакций:



$$m_{KClO_3} = \frac{[(C_H \cdot V)_{FeSO_4} - (C_H \cdot V)_{KMnO_4}] \cdot M_{\text{ЭКВ}(KClO_3)}}{1000}$$

$$C_{H(FeSO_4)} = C_{M(FeSO_4)} = 0,1048 \text{ моль} - \text{ЭКВ/л}$$

$$(C_H)_{KMnO_4} = \frac{C_{M(KMnO_4)}}{f} = \frac{0,0189}{1/5} = 0,0945 \text{ моль} - \text{ЭКВ/л}$$

$$m_{KClO_3} = \frac{[0,1048 \cdot 50 - 0,0945 \cdot 20] \cdot 122,5 \cdot 1/6}{1000} = 0,0684 \text{ г}$$

Расчет pH в растворах различных электролитов

1. Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований.

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к}}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{о}}$$

2. Расчет pH в растворах слабых кислот и оснований

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_{\text{к}} - \lg C_{\text{к}})$$

$$\text{pH} = 14 - 1/2 (\text{p}K_{\text{о}} - \lg C_{\text{о}})$$

3. Расчет pH в растворах гидролизующихся солей

Различают 3 случая гидролиза солей:

а) гидролиз соли по аниону (соль образована слабой кислотой и сильным основанием, например CH_3COONa).

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_{\text{к}} + 1/2 \lg C_{\text{с}}$$

б) гидролиз соли по катиону (соль образована слабым основанием и сильной кислотой, например NH_4Cl).

$$\text{pH} = 7 - 1/2 \text{p}K_{\text{о}} - 1/2 \lg C_{\text{с}}$$

в) гидролиз соли по катиону и аниону (соль образована слабой кислотой и слабым основанием, например $\text{CH}_3\text{COONH}_4$).

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_{\text{к}} - 1/2 \text{p}K_{\text{о}}$$

Если соль образована слабой многоосновной кислотой или слабым многопротонным основанием, то подставляются значения $\text{p}K_{\text{к}}$ и $\text{p}K_{\text{о}}$ по последней степени диссоциации

4. Буферные системы

К буферным системам относятся смеси :

а) слабой кислоты и ее соли , например $\text{CH}_3\text{COO H} + \text{CH}_3\text{COO Na}$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} - \lg C_{\text{к}} / C_{\text{с}}$$

б) слабого основания и его соли, например $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{о}} + \lg C_{\text{о}} / C_{\text{с}}$$

Пример 1) Рассчитайте рОН раствора, полученного при сливании 250 мл воды и 5 мл азотной кислоты с $\omega = 27\%$ ($\rho = 1,160 \text{ г/см}^3$).

Решение:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

Необходимо перевести в молярную концентрацию эквивалента и учесть разбавление раствора.

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H(кис)}} \text{разб}$$

$$C_{\text{H}(\text{HNO}_3)\text{конц}} = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M \cdot f} = \frac{27 \cdot 1,160 \cdot 10}{63 \cdot 1} = 4,97 \text{ Н}$$

$$\text{pH} = -\lg \left(\frac{C_{\text{H}(\text{HNO}_3)\text{конц}} \cdot V_{\text{конц}}}{V_{\text{разб}}} \right) = -\lg \left(\frac{4,97 \cdot 5}{5 + 250} \right) = 1$$

$$\text{pOH} = 14 - 1 = 13$$

Пример 2) 50 мл 0.2 М раствора уксусной кислоты смешали с 10 мл 0.01 М соляной кислоты. Чему равен рН полученного раствора.

Решение:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]_{\text{общ}}$$

!!! Складываются ионы $[\text{H}^+]$, а не рН

Необходимо найти общую концентрацию ионов водорода и учесть разбавление раствора

$$[\text{H}^+]_{\text{общ}} = [\text{H}^+]_{\text{укс к}} + [\text{H}^+]_{\text{солян к}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{укс к}} = \sqrt{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{H(укс к)разб}}} = \sqrt{K_{\text{кисл}} \cdot \frac{C_{\text{H(укс к)конц}} \cdot V_{\text{конц}}}{V_{\text{разб}}}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{укс к}} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{0,2 \cdot 50}{50 + 10}\right)} = 0,0017 \text{ М}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{солян к}} = C_{\text{H(солян к)разб}} = \frac{C_{\text{H(солян к)конц}} \cdot V_{\text{конц}}}{V_{\text{разб}}} = \frac{0,1 \cdot 10}{50 + 10} = 0,0167 \text{ М}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{общ}} = 0,0017 + 0,0167 = 0,0184 \text{ М}$$

$$\text{pH} = -\lg (0,0184) = 1,74$$

Пример 3) К 130 мл 0,05 М NH_4OH прилили 20 мл 0,2 М NH_4OH .
Чему равен рН полученного раствора.

Решение:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{осн}} - \lg C_{\text{осн}})$$

В данном случае происходит сливание двух растворов одного и того же вещества, с учетом $V_1 + V_2 = V_3$ решаем уравнение

$$(C_H \cdot V)_1 + (C_H \cdot V)_2 = (C_H \cdot V)_3$$

$$C_{\text{осн}} = \frac{0,05 \cdot 130 + 0,2 \cdot 20}{130 + 20} = 0,07 \text{ М}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(4,76 - \lg 0,07) = 11,05$$

Пример 4) Сколько г нитрата аммония надо растворить в 100 мл воды, чтобы получить раствор с рН 5.2?

Решение:

NH_4NO_3 – соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой, гидролиз по катиону

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot \text{pK}_o - \frac{1}{2} \cdot \lg C_c$$

$$5.2 = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4.76 - \frac{1}{2} \cdot \lg C_c$$

$$\lg C_c = 2 \cdot (7 - \frac{1}{2} \cdot 4.76 - 5.2) = - 1.16$$

$$C_c = 0.069 \text{ Н}$$

$$m_{\text{соли}} = \frac{C_{\text{H}} \cdot V \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000} = \frac{0,069 \cdot 100 \cdot 80 \cdot 1}{1000} = 0,5520 \text{ г}$$

Пример 5) Вычислите рН раствора NaClO при растворении 200 мг в 70 мл воды.

Решение:

NaClO – соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой, гидролиз по аниону

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot \text{pK}_k + \frac{1}{2} \cdot \lg C_c$$

$$C_{\text{H}_{\text{соли}}} = \frac{m_{\text{соли}} \cdot 1000}{V \cdot M_{\text{ЭКВ}}} = \frac{0,2 \cdot 1000}{70 \cdot 90,5} = 0,0316 \text{ моль} - \text{ЭКВ/л}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 7,49 + \frac{1}{2} \cdot \lg 0,0316 = 10$$

Пример 6) Сколько грамм ацетата калия необходимо растворить в 50 мл 0,1 М уксусной кислоты, чтобы получить раствор с рН =4.75?

Решение:

Буферная система – слабая кислота и ее соль

$$pH = pK_{\text{к}} - \lg C_{\text{к}} / C_{\text{с}}$$

$$\lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = pK_{\text{кисл}} - pH = 4,75 - 4,75 = 0$$

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 1$$

$$C_{\text{соли}} = \frac{C_{\text{кисл}}}{1} = \frac{0,1}{1} = 0,1 \text{ моль} - \text{экв/л}$$

$$m_{\text{соли}} = \frac{C_{\text{н}} \cdot V \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 50 \cdot 98 \cdot 1}{1000} = 0,4900 \text{ г}$$

Пример 7) 0,2000 грамм хлорида аммония растворили в 50 мл 0.05 М раствора аммиака. Рассчитайте рН полученного раствора.

Решение:

Буферная система – слабое основание и его соль

$$pH = 14 - pK_{\text{o}+} + \lg C_{\text{o}} / C_{\text{с}}$$

$$C_{\text{нсоли}} = \frac{m_{\text{соли}} \cdot 1000}{V \cdot M_{\text{ЭКВ}}} = \frac{0,2 \cdot 1000}{50 \cdot 53,5} = 0,0748 \text{ моль} - \text{экв/л}$$

$$pH = 14 - 4,76 + \lg 0,05 / 0,0748 = 9,07$$

Пример 8) Какова должна быть концентрация HCN в буферном растворе с $pH = 8.3$, если концентрация соли NaCN равна 0.1М.

Решение:

Буферная система – слабая кислота и ее соль

$$pH = pK_k - \lg C_k / C_c$$

$$\lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = pK_{\text{кисл}} - pH = 9,21 - 8,3 = 0,91$$

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 8,12$$

$$C_{\text{кисл}} = C_{\text{соли}} \cdot 8,12 = 0,1 \cdot 8,12 = 0,812 \text{ моль} - \text{экв/л}$$

Пример 9) Смешали 25 мл 0,05 М нитрата аммония и 5 мл 0.1 М раствора NH_4OH . Рассчитайте pH полученного раствора.

Решение:

Буферная система – слабое основание и его соль

$$pH = 14 - pK_o + \lg C_o / C_c$$

$$C_{H_{\text{разб}}} = \frac{C_{H_{\text{конц}}} \cdot V_{\text{конц}}}{V_{\text{разб}}}$$

$$C_{H_{\text{солиразб}}} = \frac{0,05 \cdot 25}{25+5} = 0,042 \text{ моль-экв/л}$$

$$C_{H_{\text{основразб}}} = \frac{0,1 \cdot 5}{25 + 5} = 0,017 \text{ моль} - \text{экв/л}$$

$$pH = 14 - 4,76 + \lg 0,017 / 0,042 = 8,85$$