

Занятие 25 декабря

Разбор ДЗ. Титрование – общие моменты

Если кратко – дефект кристаллической решетки обуславливает разницу в окраске

ОДНАКО

- Состав веществ немолекулярного строения зачастую зависит от способа их получения.
- Сильвин – минерал KCl
- Окраска обусловлена «избытком» атомов калия и примесями. $K_{1,05}Cl$



9-1

5. $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ это двойной сульфат калия магния, относящийся к семейству солей – шениты или соли Туттона. Соли Туттона – это двойные сульфаты или селенаты содержащие крупные однозарядные катионы (NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+) и аквакомплексы двухзарядных катионов ($[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ и др.). Наиболее известная из них это соль Мора – двойной сульфат железа(II) аммония $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

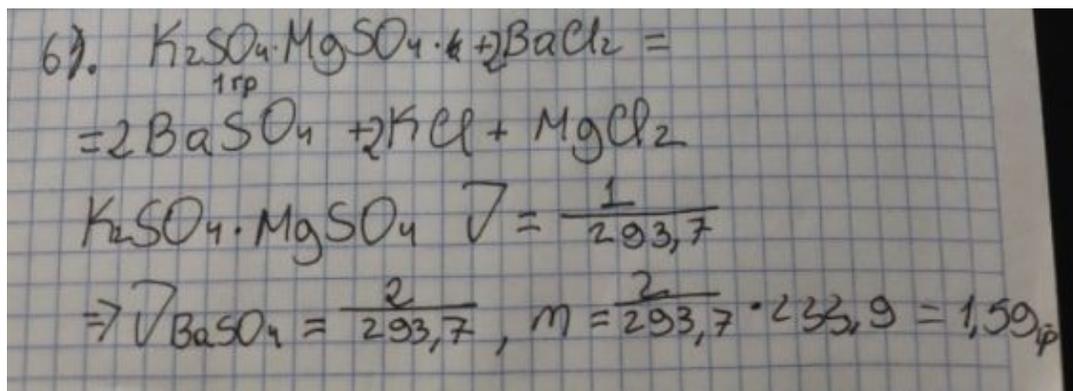


Соль Мора – первичный стандарт.
Активно применяется в АХ для стандартизации
 $KMnO_4$

9-1

6. Какую максимальную массу сульфата бария можно получить взаимодействием 1.00 г X с хлоридом бария?

• X – кристаллогидрат.



$$\nu(K_2Mg(SO_4)_2) = \nu(K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 1.00 / 402.7$$

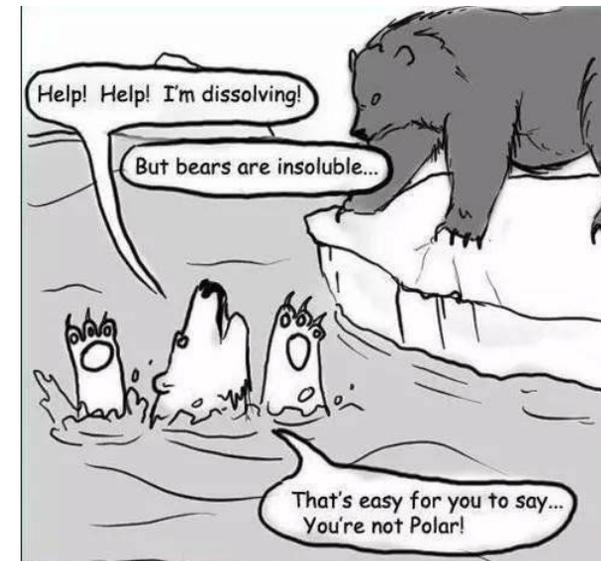
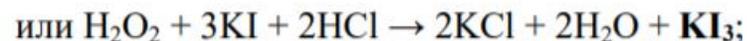
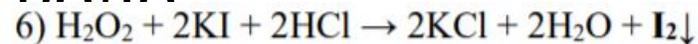
9-4

- Наоборот)

О₂ горения не поддерживает).

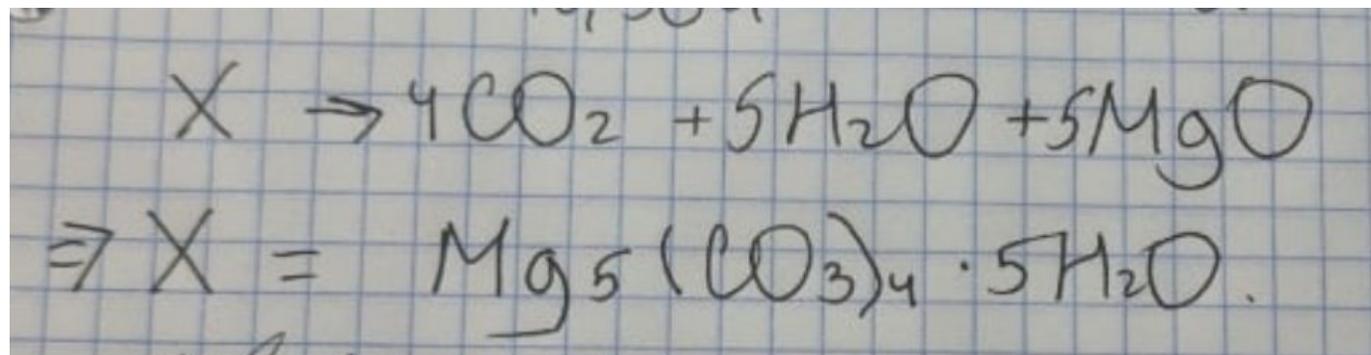
- KI₃ – не осадок, а растворимый комплекс.
- Избыток KI добавляют для увеличения растворимости йода в

воде



Polar bear

10-1

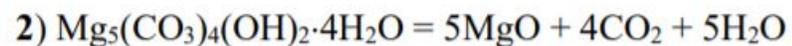
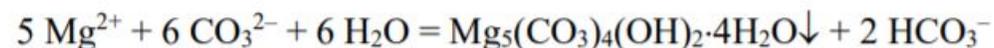


• Кислорода меньше логики

X – это основной карбонат магния состава $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
или $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



В сокращенной ионной форме уравнения реакции записываются одинаково:



10-3

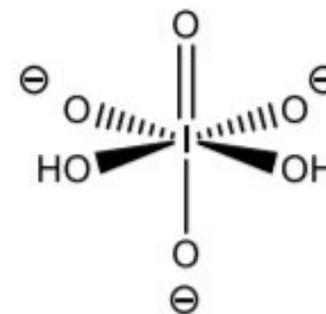
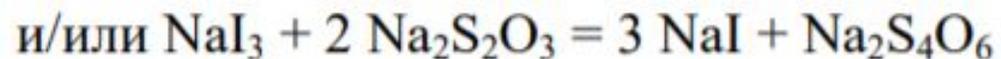
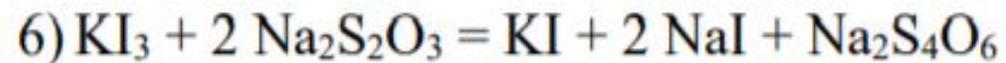
A – KI,

чтение!

- Йодид-ион – сильный восстановитель



- Йод с тиосульфатом – must know



октаэдр

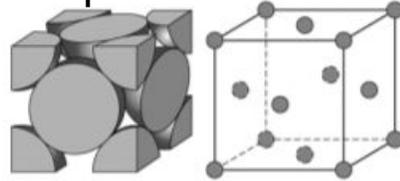
р

10-3 Расчет по элементарной ячейке



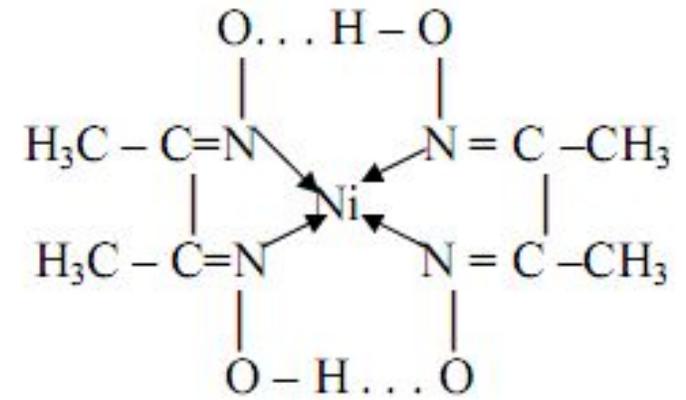
Мысленно представим, что димер – атом. Получим аналог

ГЦК



10-3 Расчет вещества F

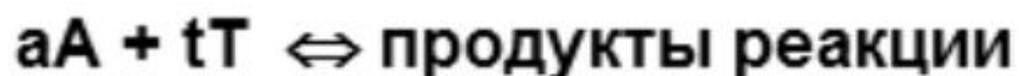
- Комплекс никеля с диметилглиоксимом:



Сущность титриметрических методов

Титрование

Процесс постепенного добавления (малыми порциями) раствора реагента с точно известной концентрацией (титранта) к раствору определяемого компонента до момента завершения реакции



О содержании определяемого вещества **A** судят по **объему** раствора титранта **T**, в эквивалентном количестве прореагировавшего с компонентом **A**

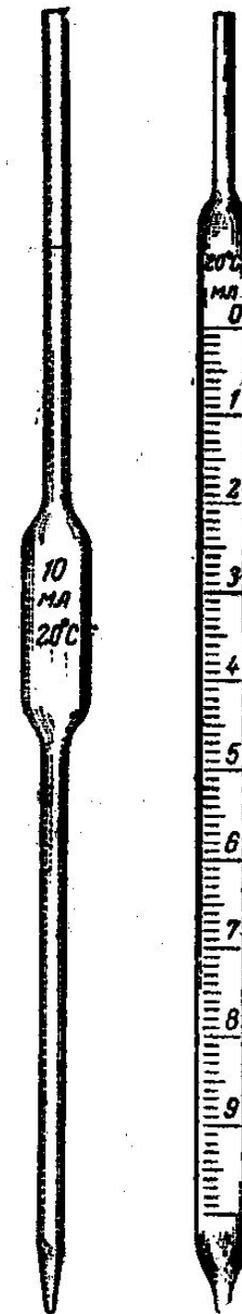
Аналитический сигнал

ОБЪЁМ

Пипетка
Мора

Аликвоту титруемого раствора
(А) отбирают пипеткой

Объём раствора титранта
(Т) измеряют по бюретке



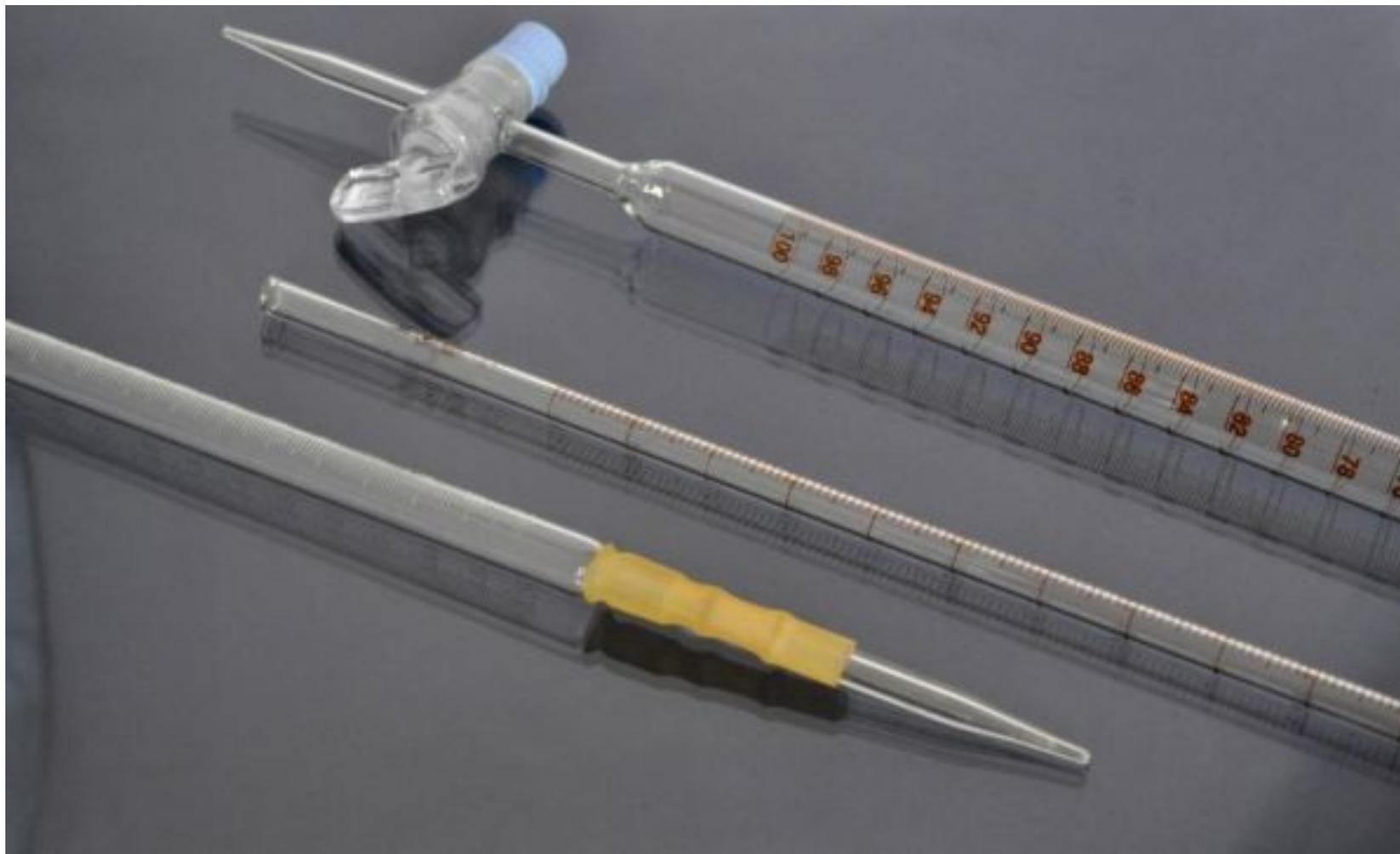
а

б

На будущее: бюретки с шариком почти никогда не текут, они надежные.

Бюретки на 25 мл удобнее, чем на 50

Советские бюретки надежнее современных



Реакции, используемые в титриметрии

должны отвечать требованиям:

быть строго стехиометричными

протекать быстро

**протекать количественно
(высокая константа равновесия)**

**должен существовать надёжный способ
фиксирования конечной точки титрования (КТТ)**

Точка эквивалентности (ТЭ)

соответствует моменту, в которой определяемый компонент (титруемое вещество) и титрант прореагировали в эквивалентных количествах

Конечная точка титрования (КТТ)

соответствует моменту окончания химической реакции между титруемым веществом и титрантом

ТЭ \neq КТТ

Способы установления КТТ

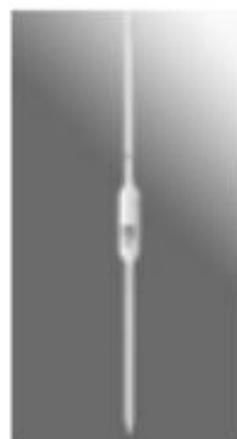
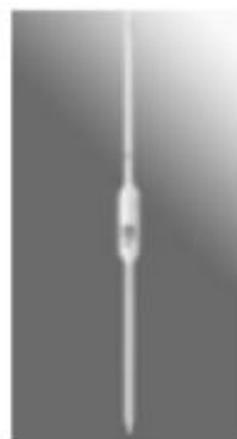
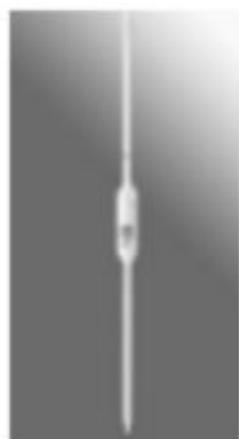
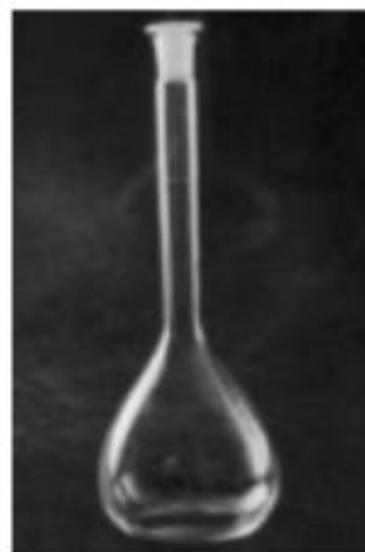
Визуальный
(индикаторы)

Инструментальный
(приборы)

Способ пипетирования

титрование равных порций анализируемого раствора (аликвот),
отбираемых из мерной колбы определённого объёма, в которой
растворена точная навеска исследуемого вещества

Проводят не менее 3-х параллельных измерений ($\Delta V_i \leq 0,1$ мл)!



Первичные стандартные растворы

Получают растворением точной навески
реагента в точно измеренном объёме



Требования к первичным стандартным веществам

Строгое соответствие состава химической формуле
(содержание примесей не должно превышать 0,05 %)

Возможность получения вещества в химически
чистом виде и контроля чистоты

Устойчивость к внешним воздействиям при хранении
(безводные и нелетучие вещества)

Желательна большая молекулярная масса эквивалента
(меньше погрешность взвешивания)

**Природа первичных стандартных веществ определяется
типом реакции в основе титриметрического анализа!**

Вторичные стандартные растворы

1. Не удовлетворяют хотя бы одному требованию, предъявляемому к первичному стандартному раствору.
2. Готовят с концентрацией, близкой к желаемой.
3. Точную концентрацию устанавливают титрованием первичными стандартными растворами – стандартизацией

Способ титрования	Уравнения реакций	Измеряемые объёмы	Известные концентрации
Прямой	$A + B \rightarrow C + D$	V_A, V_B	c_B
Обратный	$A + B_{\text{изб}} \rightarrow E + D$ $B_{\text{ост}} + C \rightarrow F + G$	V_A, V_B, V_C	c_B, c_C
Косвенный (заместительный)	$A + D^* \rightarrow C + E$ $C + B \rightarrow F + G$	V_A, V_B	c_B

D^* - вспомогательное вещество

Расчёты в титриметрии

Закон химических эквивалентов

$$n_1 = n_2$$

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

$$m_1(\text{г}) = c_1 V_1 M_1 10^{-3}$$

c_1, c_2 – молярные концентрации эквивалентов определяемого вещества и титранта;

V_1, V_2 – объёмы анализируемого раствора и раствора титранта (мл);

M_1 – молярная масса эквивалента определяемого вещества.

Эквивалент

Реальные (атомы, ионы, молекулы, радикалы) или условные частицы (доли реальных частиц) вещества, эквивалентные одному протону (кисотно-основные реакции) или одному электрону (окислительно-восстановительные реакции)

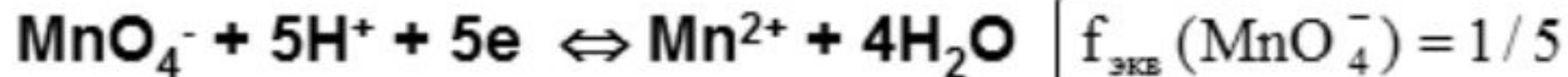
Фактор эквивалентности

Доля реальной частицы, которая эквивалентна одному протону в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) = 1$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$$



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5$$

Определение фактора эквивалентности кислоты

Пример

Определить $f_{\text{ЭКВ}}$ для а) HCl ; б) H_2SO_4 ; в) H_3PO_4 ; г) $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_4]$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = 1$$

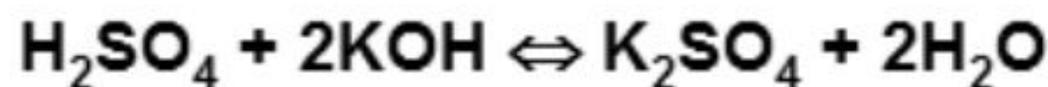
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_4]) = 1/4$$



$$f_{\text{ЭКВ}} = 1$$



$$f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$$

Молярная масса эквивалента вещества ($M_{\text{ЭКВ}}$)

масса одного моля эквивалента вещества

$$M_{\text{ЭКВ}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M$$

Кислотно-основное титрование

В процессе титрования изменяется рН раствора

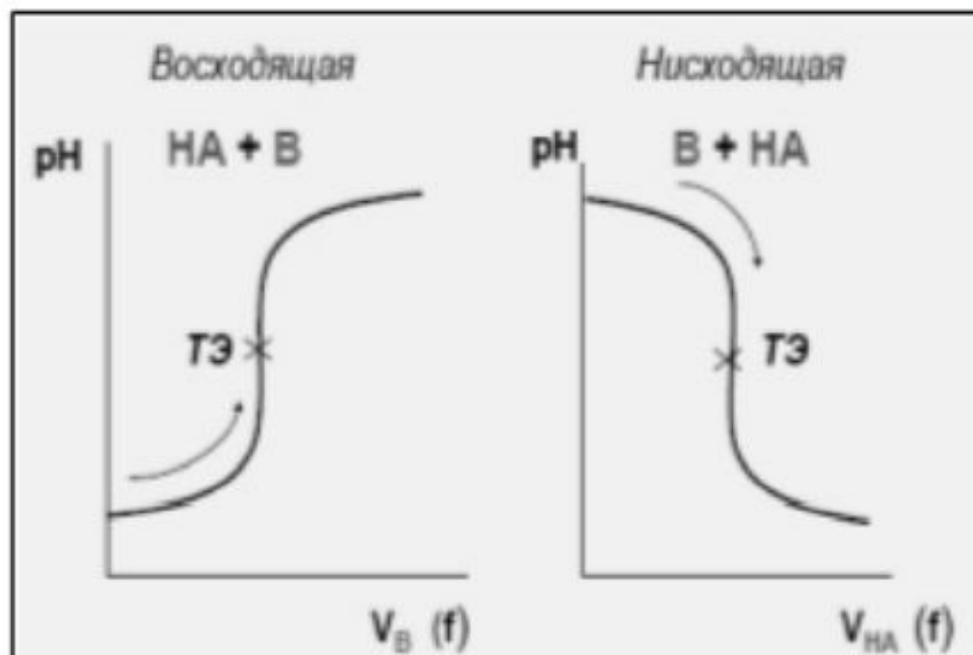
Метод основан на протолитической теории
Брэнстеда – Лоури

КТТ фиксируют с помощью кислотно-основных
индикаторов или потенциометрически (рН)

Кривые титрования строят в координатах
 $\text{pH} = f(V_T)$; $\text{pH} = f(f)$, где f – степень оттитрованности, %.

$$f = \frac{c_2 V_2}{c_1 V_1}$$

Построение кривых кислотно-основного титрования



Титруемое вещество	Титрант
Сильная кислота (НА)	Сильное основание
Слабая кислота (НА)	Сильное основание
Сильное основание (В)	Сильная кислота
Слабое основание (В)	Сильная кислота

$f, \%$

0

10

50

90

99,9

100

100,1

110

$$f = \frac{c_T V_T}{c_0 V_0}$$

Рекомендации

- Хорошая статья, где много цветов:
<https://vk.com/@chemtoday-soli-kislorodosoderzhaschih-kislot-i-kompleksnye-soedineniya>
- Синтез Соли Мора:
<https://www.youtube.com/watch?v=kL9g9lB0rFg>