

# 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  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

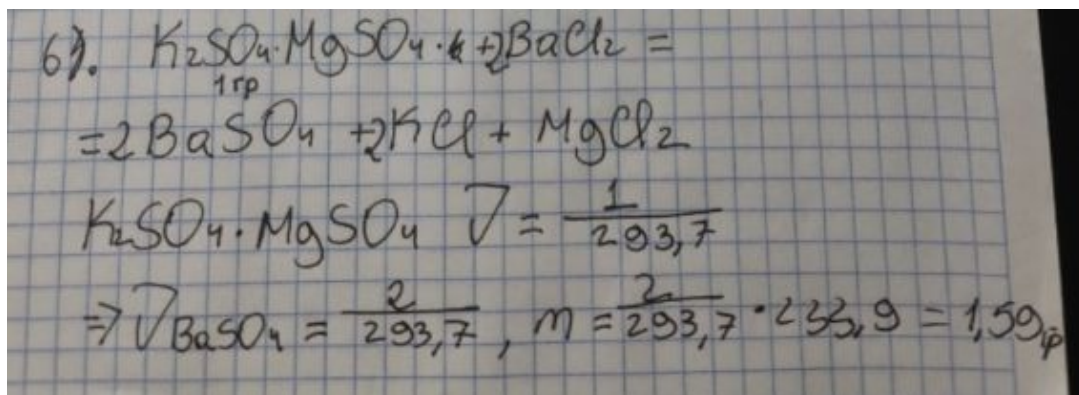


Соль Мора – первичный стандарт.  
Активно применяется в АХ для стандартизации  
 $KMnO_4$

# 9-1

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

• X – кристаллогидрат.



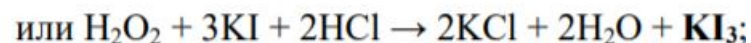
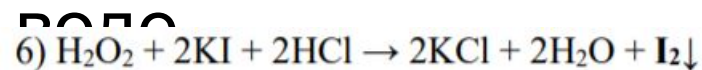
$$\nu(K_2Mg(SO_4)_2) = \nu(K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 1.00 / 402.7$$

# 9-4

- Наоборот)

О<sub>2</sub> горения не поддерживает).

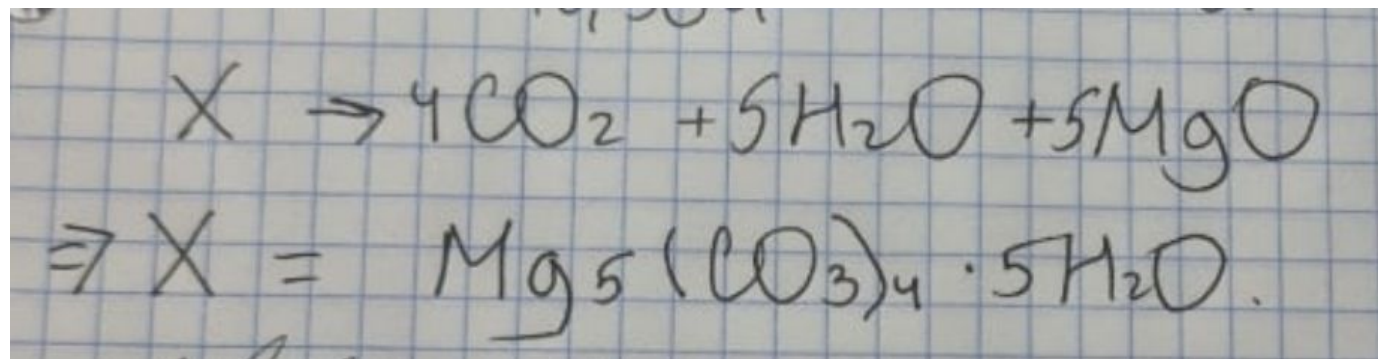
- KI<sub>3</sub> – не осадок, а растворимый комплекс.
- Избыток KI добавляют для увеличения растворимости йода в



Polar bear

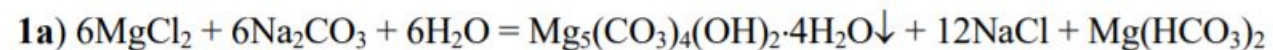


# 10-1

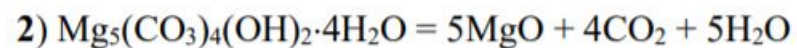
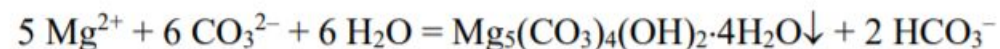


## • Кислорода меньше логики

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

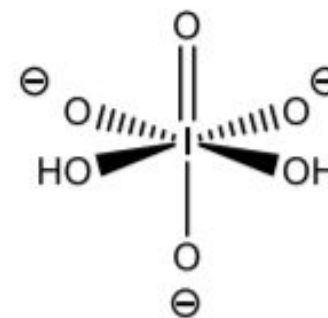
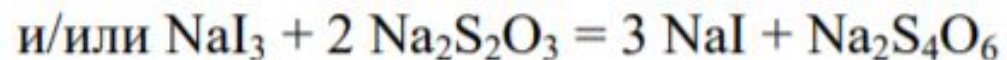
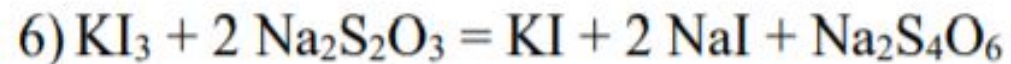
A – KI,

чтение!

- Йодид-ион – сильный восстановитель



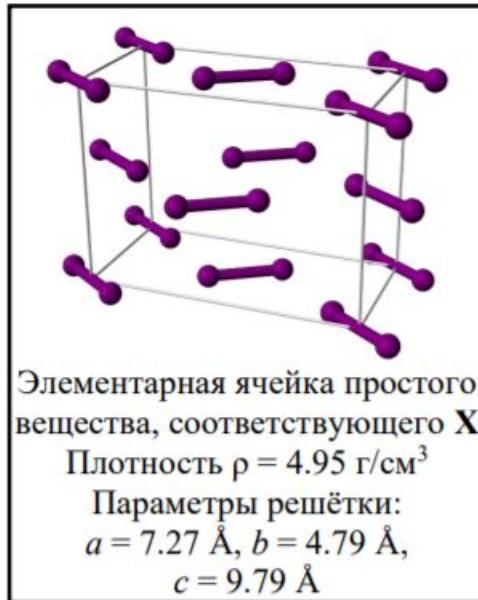
- Йод с тиосульфатом – must know



октаэдр

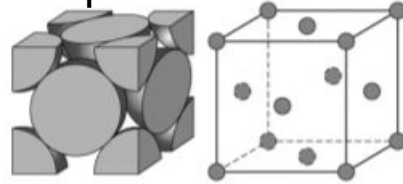
р

# 10-3 Расчет по элементарной ячейке



Мысленно представим, что димер – атом. Получим аналог

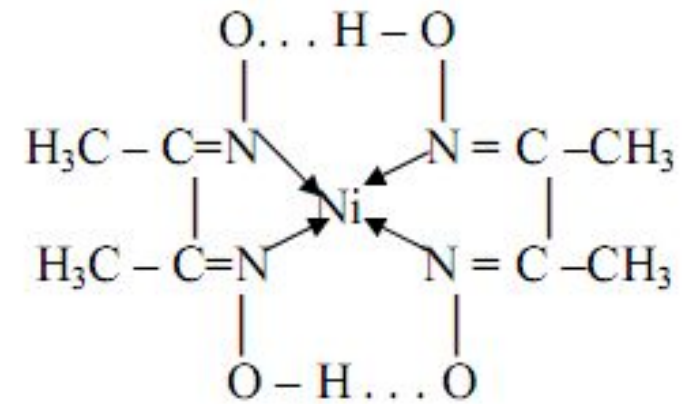
ГЦК





# 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**

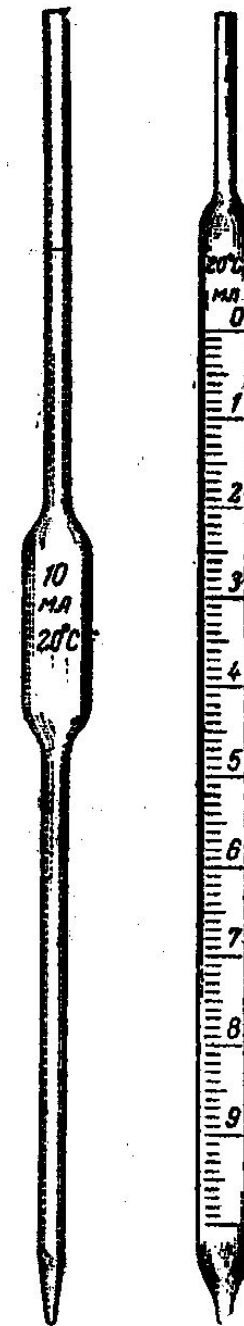
**Аналитический сигнал**

**ОБЪЁМ**

Пипетка  
Мора

Аликвоту титруемого раствора  
(А) отбирают пипеткой

Объём раствора титранта  
(Т) измеряют по бюретке



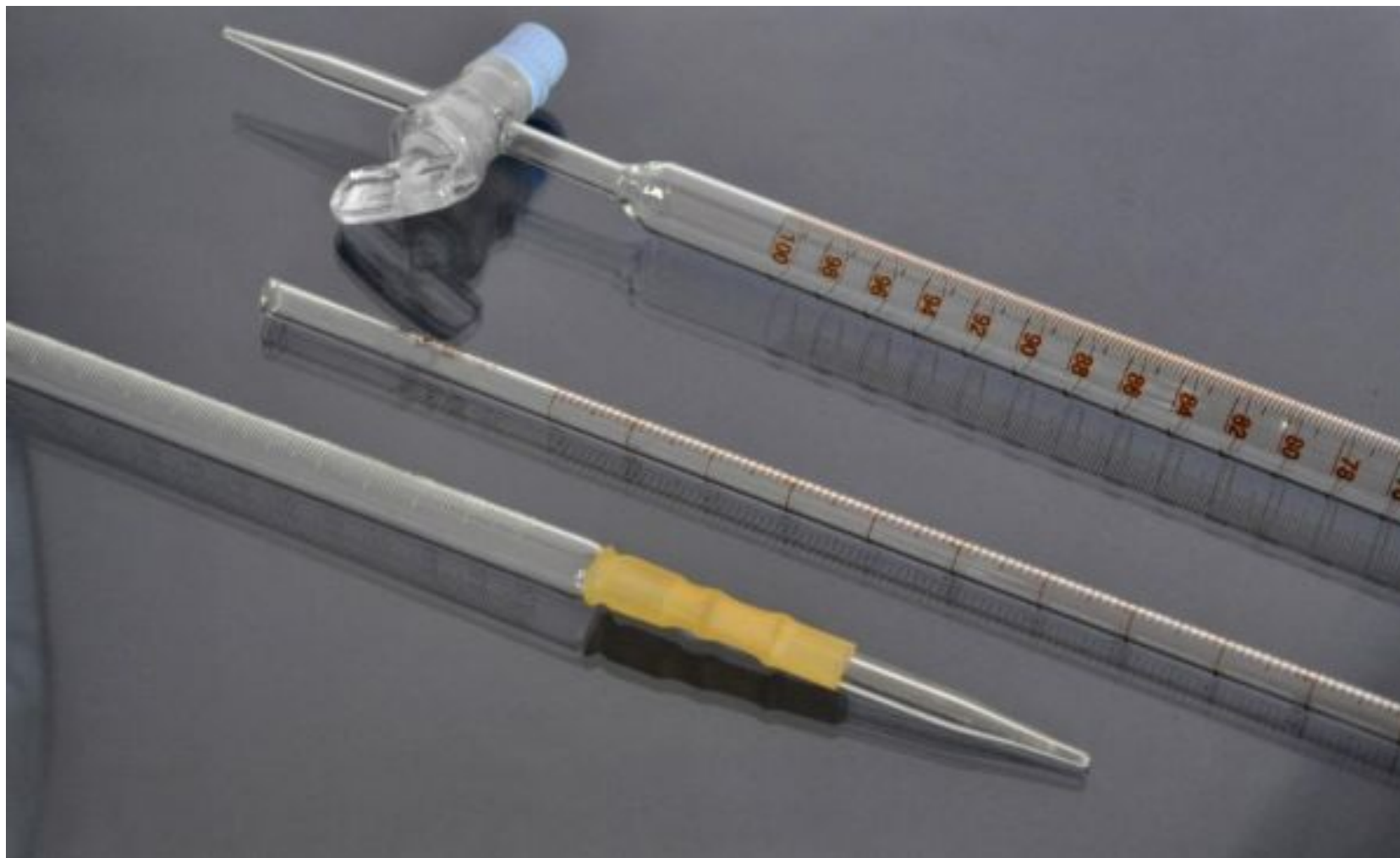
а

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

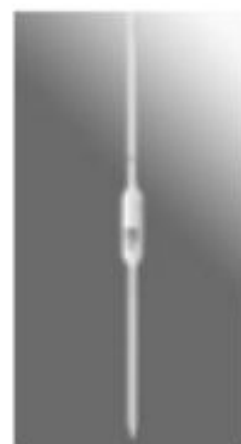
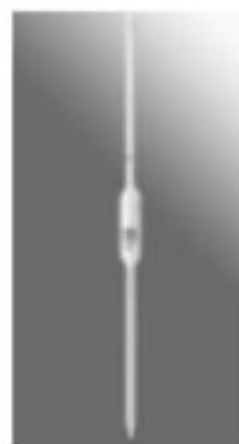
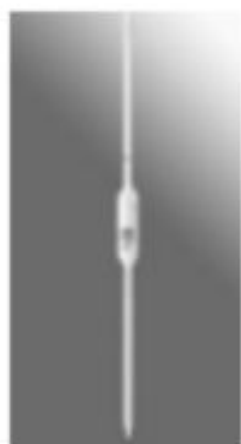
Визуальный  
(индикаторы)

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);

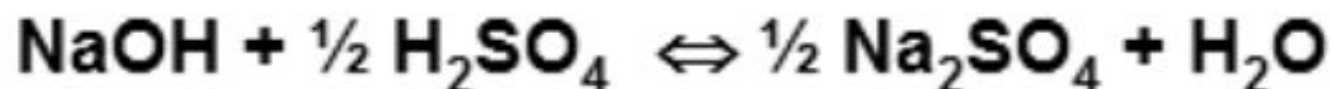
$M_1$  – молярная масса эквивалента определяемого вещества.

### Эквивалент

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

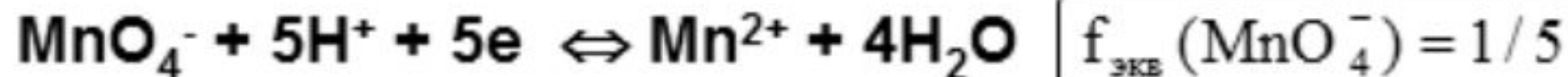
## Фактор эквивалентности

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

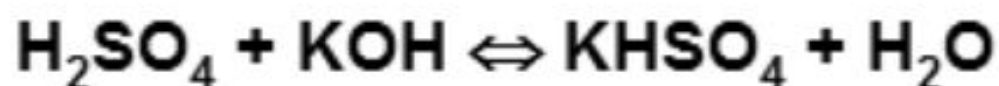
Определить  $f_{\text{ЭКВ}}$  для а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; г)  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_4]$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = 1$$

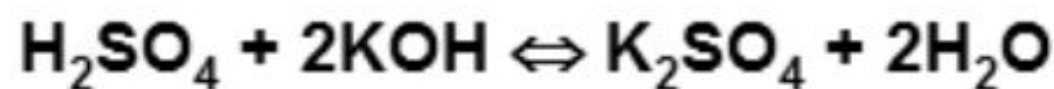
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$$

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

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



$$f_{\text{ЭКВ}} = 1$$



$$f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$$

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

масса одного моля эквивалента вещества

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

## Кисотно-основное титрование

В процессе титрования изменяется pH раствора

Метод основан на протолитической теории  
Брэнстеда – Лоури

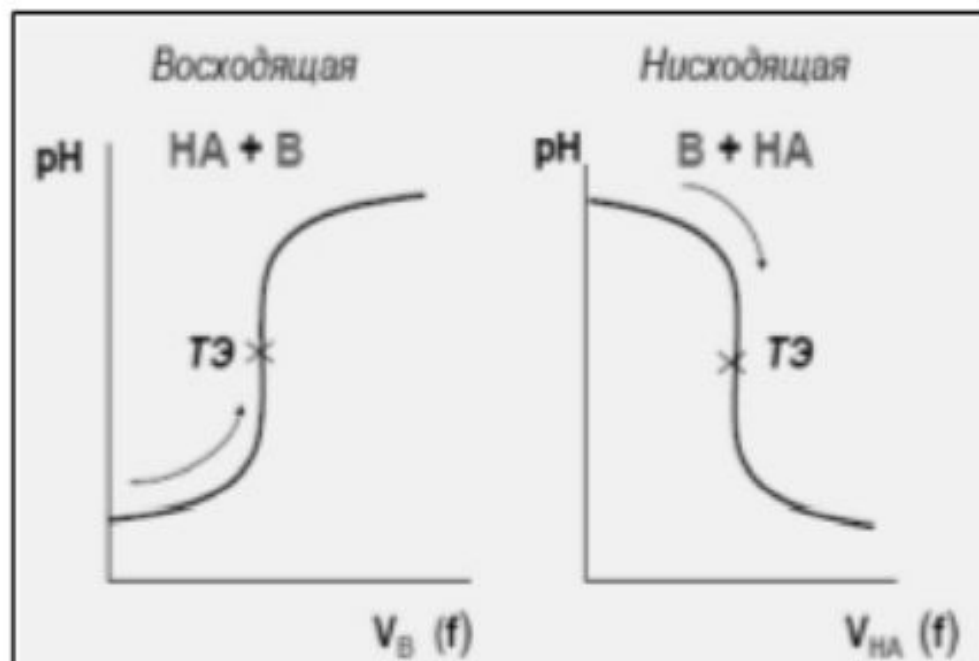
КТТ фиксируют с помощью кислотно-основных  
индикаторов или потенциометрически (pH)

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>