

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
Запорожский государственный медицинский университет
Кафедра аналитической химии

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Модуль 2

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА (конспект)

Смысловой модуль 1

Учебно-методическое пособие
для преподавателей и студентов 2 курса
специальностей «Фармация» и «ТПКС»

Запорожье
2014

Учебно-методическое пособие **составили:**

доктор фармацевтических наук, профессор ***С.А. Васюк***;
кандидат фармацевтических наук ***А.С. Коржова***.

Рецензенты:

доктор фармацевтических наук, профессор, профессор кафедры фармацевтической химии ***С. И. Коваленко***;
доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой токсикологической и неорганической химии ***А. И. Панасенко***.

Модуль 2. Количественный анализ. Смысловой модуль 1. Кислотно-основное титрование. Титриметрические методы анализа (конспект) : учебно-методическое пособие для преподавателей и студентов 2 курса специальностей «Фармация» и «ТПКС») / сост. С. А. Васюк, А. С. Коржова. – Запорожье : [ЗГМУ], 2014. – 29 с.

*Утверждено на заседании Центрального методического совета
Запорожского государственного медицинского университета
(протокол № 2 от 27.11.2014 г.)*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия изучается согласно утвержденной типовой программы 2010 года для студентов ВУЗов III-IV уровней аккредитации Украины для специальности 7.110202 «Технология парфюмерно-косметических средств», соответственно образовательно-квалификационной характеристики и образовательно-профессиональной программы подготовки специалистов, утвержденных приказом МОН Украины от 16.04.2003 года № 239.

Обучение осуществляется в соответствии с учебным планом подготовки специалистов по специальности «Технология парфюмерно-косметических средств», утвержденным приказом МЗ Украины № 932 от 07.12.2009 года.

Согласно учебного плана аналитическую химию изучают в III и IV семестрах.

Программа дисциплины структурирована на 3 модуля: модуль 1 – «Качественный анализ», модуль 2 – «Количественный анализ», модуль 3 – «Инструментальные методы анализа».

Модуль 2 состоит из трех смысловых модулей:

1. Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование.
2. Окислительно-восстановительное титрование.
3. Осадительное титрование. Комплексиметрическое титрование.

Гравиметрический анализ.

Занятие № 1

1. ТЕМА: Введение в количественный анализ. Техника взвешивания. Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование

2. ЦЕЛЬ: Ознакомиться с основами количественного анализа, изучить общие положения титриметрических методов и приобрести навыки работы с аналитическими измерительными приборами, мерной посудой и приготовления титрованных растворов

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

- 3.1. Уяснить задачи, принципы и методы количественного анализа, его роль и значение в фармации и косметологии.
- 3.2. Научиться взвешивать на аналитических весах.
- 3.3. Изучить основы титриметрических методов анализа, научиться пользоваться аналитической мерной посудой – мерными колбами и мерными пипетками и калибровать их.
- 3.4. Изучить способы приготовления титрованных растворов и овладеть методикой приготовления титрантов по способу установленного титра.
- 3.5. Научиться записывать результаты измерений в соответствии с точностью измерения и оформлять лабораторный журнал.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

- | | |
|---|---------|
| 4.1. Организационный момент | 3 мин |
| 4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя)..... | 7 мин |
| 4.3. Выявление исходного уровня знаний-умений (картированный контроль)..... | 10 мин |
| 4.4. Коррекция исходного уровня знаний-умений..... | 40 мин |
| 4.5. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности)..... | 5 мин |
| 4.6. Лабораторная работа..... | 140 мин |
| 4.7. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов..... | 15 мин |
| 4.8. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию..... | 5 мин |

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить теоретический материал из курса неорганической химии и качественного анализа: способы выражения концентрации растворов, закон эквивалентов. Повторить из курса физики устройство аналитических весов.
- 5.2. Изучить программный материал по данной теме, пользуясь рекомендуемой литературой и лекцией.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность и задачи количественного анализа. Области применения количественного анализа.
2. Классификация методов количественного анализа.

3. Сущность титриметрических методов анализа. Основные понятия.
4. Классификация методов титриметрического анализа по типу химической реакции.
5. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии.
6. Условия проведения титриметрических определений.
7. Измерение объемов. Мерная посуда. Проверка вместимости мерной посуды.
8. Титрованные растворы. Способы их приготовления. Первичные и вторичные стандарты. Требования, предъявляемые к первичным стандартам. Способы выражения концентрации титрованных растворов.
9. Расчеты в титриметрическом анализе. Выражение результатов измерений.

5.3. Решить задачи:

Задача 1. Рассчитайте навеску декагидрата тетрабората натрия ($\text{MNa}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ = 381,4 г/моль) для приготовления 200,0 мл 0,05000 н. раствора.

Ответ: 1,907 г.

Задача 2. Сколько мл 60%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,50 г/мл) необходимо взять для приготовления 10 л 0,1 н. ее раствора?

Ответ: 54,49 мл.

Задача 3. Навеска карбоната натрия 1,083 г растворена в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. Рассчитайте титр и молярную концентрацию полученного раствора.

Ответ: 0,005415 г/мл; 0,05110 моль/л.

Задача 4. Плотность 15%-ного (по массе) раствора серной кислоты равна 1,105 г/мл. Вычислить: а) молярную концентрацию, б) молярную концентрацию эквивалента.

Ответ: 1,691 моль/л; 3,383 моль/л.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 9-41, 58-61, 193-228.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 68-74.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высшая школа, 1999. – С. 29-34.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 5-10, 18-27.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 5-7, 68-77.

6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1. Проверка вместимости мерных пипеток

Методика работы. На аналитических весах взвешивают стеклянный бюкс. В мерную пипетку набирают дистиллированную воду до метки (отсчет уровня воды по нижнему краю мениска), выливают воду во взвешенный бюкс и взвешивают его с

водой. Вновь в мерную пипетку набирают дистиллированную воду до метки и выливают в тот же бюкс, взвешивают. Опыт повторяют еще раз (расхождения в результатах взвешивания не должны отличаться более чем на 0,005 г). Записывают результаты взвешивания.

Рассчитывают погрешность ΔV , сравнивают ее с допустимой и определяют класс точности калибровки пипетки.

Допустимые отклонения в объеме для пипеток на 5,00 мл:

1 класс – 0,01 мл, 2 класс – 0,02 мл.

Вывод:

2. Приготовление стандартных растворов метода кисотно-основного титрования

2.1. Приготовление 250 мл 0,1 М раствора NaOH

Способ приготовления – установленного титра.

Методика работы. Мерным цилиндром отмеривают 25 мл 1 М раствора NaOH и помещают в мерный цилиндр на 250 мл, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают, переливают в склянку, закрывают пробкой, наклеивают этикетку с указанием концентрации и объема приготовленного раствора, даты приготовления, фамилии и номера группы. Приготовленный раствор оставляют для работы на следующих занятиях.

2.2. Приготовление 250 мл 0,1 М раствора HCl

Способ приготовления – установленного титра.

$M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ г/моль}$;

$f_{\text{э}}(\text{HCl}) = 1$;

$M_{\text{э}}(\text{HCl}) = 36,46 \text{ г/моль}$.

$$a_{(\text{HCl})} = \frac{C_{M_{\text{э}}} \cdot M_{\text{э}} \cdot V \cdot 100}{C\% \cdot 1000}, \text{ где}$$

a – навеска, мл;

$C_{M_{\text{э}}}$ – заданная концентрация;

$M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента хлороводородной кислоты;

V – заданный объем;

$C\%$ – процентная концентрация раствора хлороводородной кислоты, из которой готовят раствор заданной концентрации.

$$V_{(\text{HCl})} = \frac{a}{\rho}.$$

Методика работы. В мерный цилиндр наливают имеющийся в лаборатории раствор хлороводородной кислоты, измеряют плотность с помощью ареометра. По таблице находят концентрацию, соответствующую найденной плотности хлороводородной кислоты. Рассчитанный объем хлороводородной кислоты отмеряют мерным цилиндром небольшой вместимости, переносят в мерный цилиндр вместимостью 250 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Приготовленный раствор переливают в склянку, закрывают пробкой, наклеивают этикетку с указанием концентрации и объема приготовленного раствора, даты приготовления, фамилии и номера группы. Приготовленный раствор оставляют для работы на следующих занятиях.

Вывод:

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы.

Занятие № 2

1. ТЕМА: Кислотно-основное титрование. Титрование сильных кислот сильными основаниями и наоборот

2. ЦЕЛЬ: Изучить теоретические основы метода кислотно-основного титрования и приобрести навыки титриметрического количественного определения сильных кислот и сильных оснований

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

3.1. Изучить теоретические основы метода кислотно-основного титрования.

3.2. Изучить свойства кислотно-основных индикаторов и научиться подбирать индикаторы для фиксирования конечной точки титрования по продуктам реакции и по кривой титрования.

3.3. Овладеть техникой ацидиметрического и алкалиметрического титрования.

3.4. Приобрести навыки по приготовлению титрованных растворов и стандартизации растворов кислот и щелочей по первичным и вторичным стандартам.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

4.1. Организационный момент	3 мин
4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя).....	7 мин
4.3. Выявление исходного уровня знаний-умений (картированный контроль).....	10 мин
4.4. Коррекция исходного уровня знаний-умений.....	40 мин
4.5. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности).....	5 мин
4.6. Лабораторная работа.....	140 мин
4.7. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов.....	15 мин
4.8. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....	5 мин

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

5.1. Повторить теоретический материал из курса неорганической химии и качественного анализа: кислотно-основные свойства веществ; протолитическая теория Бренстеда и Лоури; константы кислотности и основности; водородный показатель pH; равновесия в водных растворах сильных кислот и оснований.

5.2. Изучить программный материал по данной теме, пользуясь рекомендуемой литературой и лекцией.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Какие реакции лежат в основе метода кислотно-основного титрования? В чем сущность ациди- и алкалиметрии?
2. Какие вещества можно определить кислотно-основным титрованием?
3. В каком направлении идут реакции кислотно-основного взаимодействия. При каком значении константы равновесия реакции проходят до конца?
4. На чем основано фиксирование конечной точки титрования?
5. Теория кислотно-основных индикаторов. Ионная, хромоформная и ионно-хромоформная теории объяснения природы изменения окраски индикаторов. Что такое интервал перехода кислотно-основного индикатора, показатель титрования pT ?
6. Какие существуют способы подбора индикаторов для фиксирования конечной точки титрования?
7. Кривые титрования. Как рассчитывают значения pH для построения кривой титрования сильной кислоты сильным основанием и наоборот. Какой вид имеют такие кривые титрования?
8. Что такое скачок титрования? Как по скачку титрования подбирают pH -индикаторы?
9. Каким способом готовят титрованные растворы кислот и щелочей? Какие вещества применяют в качестве первичных стандартов?

5.3. Решить задачи:

Задача 1. Вычислите pH растворов, в 1 л которых содержится: а) 0,01 моль HCl ; б) 0,056 г KOH .

Ответ: а) 2; б) 11.

Задача 2. pH растворов равны: а) 2,63; б) 12,45. Чему равны в этих растворах концентрации H^+ и OH^- ?

Ответ: а) $[H^+] = 2,34 \cdot 10^{-3}$; $[OH^-] = 4,27 \cdot 10^{-12}$;
б) $[H^+] = 3,54 \cdot 10^{-13}$; $[OH^-] = 2,82 \cdot 10^{-2}$.

Задача 3. К 20 мл 0,1 М раствора $NaOH$ добавили 10 мл 0,1 М раствора HCl . Вычислите pH полученного раствора.

Ответ: 12,5.

Задача 4. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента, титр и поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия, если на титрование 20,00 мл 0,05075 М раствора щавелевой кислоты расходуется 19,50 мл этого раствора.

Ответ: 0,1041 моль/л; 0,004164 г/мл; 1,041.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 9-41, 58-61, 232-261, 294-300.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 125-127.

3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высшая школа, 1999. – С. 40-60.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 44-61, 68-69, 75-77.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 81-117.

6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Приготовление и стандартизация титрованных растворов метода кислотно-основного титрования

1. Приготовление раствора первичного стандарта тетрабората натрия – 0,1 н. 200,0 мл

$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,4 \text{ г/моль};$

$f_3(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2};$

$M_3(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = f_3(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O});$

$M_3(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} \cdot 381,4 = 190,7 \text{ г/моль};$

$M_3'(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = M_3(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) : 1000 = 0,1907;$

$a(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C_{M_3}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_k \cdot M_3'(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}).$

Методика работы. Точную навеску тетрабората натрия, взятую на аналитических весах по разности, переносят в мерную колбу вместимостью 200,0 мл, растворяют в небольшом количестве горячей дистиллированной воды, охлаждают, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Рассчитывают титр и молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора с точностью до четырех значащих цифр по формулам:

$$T_{(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{a_{(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}}{V_k};$$

$$C_{M_3(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{T_{(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}}{M_{3'(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}}.$$

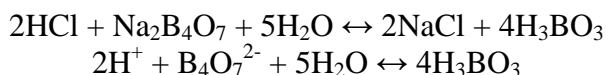
Вывод:

2. Стандартизация титрованного раствора хлороводородной кислоты по первичному стандарту – тетраборату натрия

Способ титрования – прямой.

Метод титрования – пипетирование.

Химизм реакции:



Предварительные расчеты:

$M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ г/моль};$

$f_3(\text{HCl}) = 1;$

$M_3(\text{HCl}) = f_3(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 1 \cdot 36,46 = 36,46 \text{ г/моль};$

$M_3'(\text{HCl}) = M_3(\text{HCl}) : 1000 = 0,03646.$

Методика работы. В коническую колбу для титрования переносят мерной пипеткой 20,00 мл приготовленного раствора тетрабората натрия, прибавляют 1-2

капли индикатора метилового оранжевого и титруют из бюретки раствором хлороводородной кислоты до перехода желтой окраски в оранжевую. Титрование проводят до получения трех воспроизводимых результатов (расхождение между результатами повторных титрований не должно превышать 0,10 мл, согласно требованиям ГФХ–0,05 мл). По среднему значению объема HCl рассчитывают титр, молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты и коэффициент поправки по формулам:

$$C_{M(HCl)} = \frac{C_{M_2(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)} \cdot V_{(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)}}{V_{(HCl)}};$$

$$T_{(HCl)} = C_{M(HCl)} \cdot M_{Э'(HCl)};$$

$$K_{\pi} = \frac{C_{M(HCl)_{\text{практ.}}}}{C_{M(HCl)_{\text{теор.}}}}.$$

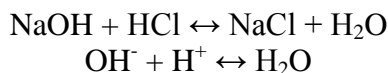
Вывод:

3. Стандартизация титрованного раствора гидроксида натрия по вторичному стандарту – раствору хлороводородной кислоты

Способ титрования – прямой.

Метод титрования – пипетирование.

Химизм реакции:



Предварительные расчеты:

$M(NaOH) = 40,00$ г/моль;

$f_э(NaOH) = 1$;

$M_э(NaOH) = f_э(NaOH) \cdot M(NaOH) = 1 \cdot 40,00 = 40,00$ г/моль;

$M_э'(NaOH) = M_э(NaOH) : 1000 = 0,04000$.

А). Титрование с индикатором метиловым оранжевым

Методика работы. В колбу для титрования отмеривают мерной пипеткой 20,00 мл раствора гидроксида натрия, прибавляют 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют из бюретки раствором хлороводородной кислоты до перехода желтой окраски в оранжевую. Титрование повторяют до получения трех воспроизводимых результатов. По среднему значению объема раствора хлороводородной кислоты рассчитывают титр, молярную концентрацию раствора гидроксида натрия и коэффициент поправки по формулам:

$$C_{M(NaOH)} = \frac{C_{M(HCl)} \cdot V_{(HCl)}}{V_{(NaOH)}};$$

$$T_{(NaOH)} = C_{M(NaOH)} \cdot M_{Э'(NaOH)};$$

$$K_{\pi} = \frac{C_{M(NaOH)_{\text{практ.}}}}{C_{M(NaOH)_{\text{теор.}}}}.$$

Б). Титрование с индикатором фенолфталеином

Методика работы. В колбу для титрования отмеривают мерной пипеткой 20,00 мл раствора хлороводородной кислоты, прибавляют 1-2 капли индикатора фенолфталеина и титруют из бюретки раствором гидроксида натрия до устойчивой (не исчезающей в течении 30 с) бледно-розовой окраски раствора. Титрование повторяют

до получения трех воспроизводимых результатов. По среднему значению объема раствора гидроксида натрия рассчитывают титр, молярную концентрацию раствора гидроксида натрия и коэффициент поправки по формулам:

$$C_{M(\text{NaOH})} = \frac{C_{M(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{NaOH})}};$$

$$T_{(\text{NaOH})} = C_{M(\text{NaOH})} \cdot M_{\text{Э}'(\text{NaOH})};$$

$$K_{\pi} = \frac{C_{M(\text{NaOH})\text{практ.}}}{C_{M(\text{NaOH})\text{теор.}}}.$$

Вывод:

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы.

Занятие № 3

1. ТЕМА: Кислотно-основное титрование. Титрование слабых кислот щелочами и слабых оснований сильными кислотами

2. ЦЕЛЬ: Изучить теорию титрования слабых кислот щелочами и слабых оснований сильными кислотами и приобрести навыки количественного определения слабых кислот и слабых оснований

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

3.1. Изучить теоретические основы титрования слабых кислот щелочами и слабых оснований сильными кислотами.

3.2. Научиться оценивать возможность титриметрического определения слабых кислот и слабых оснований в водных средах с визуальным фиксированием конца титрования.

3.3. Научиться проводить расчеты pH в различные моменты титрования слабых электролитов, анализировать кривые титрования.

3.4. Освоить сущность способов и методов титрования и научиться проводить их выбор для конкретного метода титриметрического определения. Выучить формулы для расчета результата титриметрического анализа.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

4.1. Организационный момент 3 мин

4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя).....	7 мин
4.3. Выявление исходного уровня знаний-умений (картированный контроль).....	10 мин
4.4. Коррекция исходного уровня знаний-умений.....	40 мин
4.5. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности).....	5 мин
4.6. Лабораторная работа.....	140 мин
4.7. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов.....	15 мин
4.8. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....	5 мин

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить теоретические основы кислотно-основного титрования, теорию слабых электролитов.
- 5.2. Изучить программный материал по данной теме, пользуясь рекомендуемой литературой и лекцией.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Какие вещества относятся к слабым электролитам? Как диссоциируют в растворах слабые электролиты? Что такое степень диссоциации (ионизации), константа диссоциации, показатель кислотности или основности?
2. На основании чего можно сделать заключение о возможности титрования в водных средах с индикаторным фиксированием конца титрования слабых электролитов?
3. Как рассчитывают рН в различные моменты титрования (до начала титрования, в момент полунейтрализации, в начале скачка титрования, в точке эквивалентности, в конце скачка титрования) при титровании слабых кислот и слабых оснований?
4. Какой вид имеют кривые титрования слабых кислот и слабых оснований? Сравните их с кривыми титрования сильных кислот и щелочей.
5. Почему при титровании слабых кислот и слабых оснований рН до точки эквивалентности изменяется медленно?
6. Совпадает ли рН в точке эквивалентности при титровании слабых кислот и слабых оснований с линией нейтральности?
7. Какая существует взаимосвязь между величиной скачка титрования и константами кислотности или основности определяемых веществ?
8. В чем сущность и когда можно применять прямое титрование, обратное титрование, заместительное титрование?
9. В чем сущность, преимущества и недостатки методов пипетирования и отдельных навесок? По каким формулам проводят расчет результата титриметрического анализа?

5.3. Решить задачи:

Задача 1.0, 1 М раствор уксусной кислоты был оттитрован 0,1 М раствором гидроксида натрия на 80%. Рассчитать рН полученного раствора.

Ответ: 5,35.

Задача 2. Рассчитайте значение pH раствора, полученного прибавлением к 18 мл 0,11 М раствора муравьиной кислоты 10 мл 0,16 М раствора гидроксида натрия.

Ответ: 4,37.

Задача 3. При каком значении pH нужно закончить титрование 0,1 М раствора аммиака 0,1 М раствором хлороводородной кислоты?

Ответ: 5,13.

Задача 4. Навеску соли аммония массой 1,000 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглотили 50,00 мл 1,072 М раствора HCl и избыток кислоты оттитровали 25,40 мл NaOH ($T(\text{NaOH}) = 0,004120$ г/мл). Вычислите массовую долю (в %) NH_3 в образце.

Ответ: 86,67 %.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 261-270, 280-287, 308-311.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 136-142.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 52-66, 69-77.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 81-117.

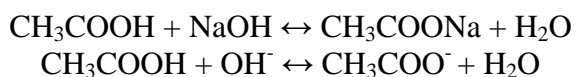
6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1. Определение массовой доли (в %) уксусной кислоты в растворе

Способ титрования – прямой.

Метод титрования – пипетирование.

Химизм реакции:



Предварительные расчеты:

$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,06$ г/моль;

$f_3(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1$;

$M_3(\text{CH}_3\text{COOH}) = f_3(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})$;

$M_3(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \cdot 60,06 = 60,06$ г/моль.

Методика работы. В мерную колбу вместимостью 50,00 мл переносят пипеткой 5,00 мл анализируемого раствора, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Из полученного разведения отмеривают пипеткой 10,00 мл, переносят в колбу для титрования, прибавляют 1-2 капли индикатора фенолфталеина и титруют 0,1000 М раствором гидроксида натрия до появления слабо розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с. Титрование повторяют до получения трех воспроизводимых результатов.

По среднему значению объема титранта рассчитывают массовую долю (в %) уксусной кислоты по формуле:

$$\omega_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{V_{(\text{NaOH})} \cdot C_{\text{M}(\text{NaOH})} \cdot M_{\text{Э}(\text{CH}_3\text{COOH})} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100\%}{a_{(\text{CH}_3\text{COOH})} \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000}.$$

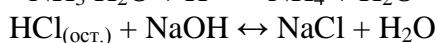
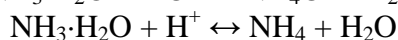
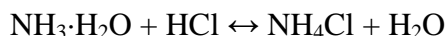
Вывод:

2. Определение граммowego содержания аммиака в водном растворе аммиака

Способ титрования – обратный (по избытку).

Метод титрования – пипетирование.

Химизм реакции:



Предварительные расчеты:

$M(\text{NH}_3) = 17,03$ г/моль;

$f_{\text{Э}}(\text{NH}_3) = 1$;

$M_{\text{Э}}(\text{NH}_3) = f_{\text{Э}}(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3) = 17,03$ г/моль.

Методика работы. Полученную задачу количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50,00 мл, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Из разведения отбирают пипеткой 10,00 мл, переносят в колбу для титрования, куда предварительно отмеряют пипеткой 20,00 мл 0,1000 М раствора хлороводородной кислоты, добавляют 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют 0,1000 М раствором натрия гидроксида до перехода розовой окраски раствора в оранжевую. Титрование повторяют до получения трех воспроизводимых результатов.

По среднему значению объема титранта рассчитывают граммговое содержание аммиака в водном растворе аммиака по формуле:

$$m_{(\text{NH}_3)} = \frac{(C_{\text{M}(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})} - C_{\text{M}(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{NaOH})}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{NH}_3) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}} \cdot 1000}.$$

Вывод:

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений.

Занятие № 4

1. ТЕМА: Кисотно-основное титрование. Титрование многоосновных кислот, многокислотных оснований, смесей кислот или оснований

2. ЦЕЛЬ: Ознакомиться с основами титрования сложных кислотно-основных систем, приобрести умение применять метод кислотно-основного титрования в

анализе многоосновных кислот, многокислотных оснований, смесей кислот или оснований

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

- 3.1. Изучить теоретические основы титрования многоосновных кислот, многокислотных оснований, смесей кислот или оснований.
- 3.2. Научиться оценивать возможность дифференцированного титрования многоосновных кислот, многокислотных оснований; изучить условия и возможность титрования смесей кислот или оснований в водных средах с визуальным фиксированием конца титрования.
- 3.3. Освоить методику количественного определения гидрокарбоната натрия и карбоната натрия в смеси.
- 3.4. Научиться рассчитывать содержание отдельных компонентов в смесях.
- 3.5. Научиться записывать результаты измерений в соответствии с точностью измерения и оформлять лабораторный журнал.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

- 4.1. Организационный момент3 мин
- 4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя).....7 мин
- 4.3. Выявление исходного уровня знаний-умений (картированный контроль).....10 мин
- 4.4. Коррекция исходного уровня знаний-умений.....40 мин
- 4.5. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности).....5 мин
- 4.6. Лабораторная работа.....140 мин
- 4.7. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов.....15 мин
- 4.8. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....5 мин

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить из курса неорганической химии и качественного анализа: протолитические равновесия в водных растворах многоосновных кислот и многокислотных оснований, константы последовательной ступенчатой ионизации кислот и оснований.
- 5.2. Изучить программный материал по данной теме, пользуясь рекомендуемой литературой и лекцией.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Особенности титрования многоосновных кислот и многокислотных оснований. Титрование *фосфорной и угольной кислот; гидрокарбоната натрия и карбоната натрия в смеси*. Можно ли оттитровать фосфорную кислоту как трехосновную?
2. Расчет pH в точках эквивалентности для каждой ступени при титровании растворов многоосновных кислот и многокислотных оснований. Расчет pH растворов смесей кислот или оснований.

3. Анализ кривых титрования. В каких случаях на кривых титрования четко выражены несколько скачков титрования?
4. Константа титрования, показатель константы титрования. Обоснование возможности титрования по ступеням многоосновных кислот и многокислотных оснований и дифференцированного титрования смесей кислот или оснований.
5. Дифференцированное количественное определение компонентов смеси:
 - карбоната натрия и гидроксида натрия;
 - фосфорной и хлороводородной кислот;
 - фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия.

5.3. Решить задачи:

Задача 1. Рассчитайте величины pH в первой и второй точках эквивалентности при титровании 0,1 М раствора maleиновой кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия.

Ответ: $\text{pH}_1 = 4,07$; $\text{pH}_2 = 9,61$.

Задача 2. Вычислите титр 0,1011 М раствора гидроксида натрия по фосфорной кислоте, если титрование проводили с индикатором фенолфталеином.

Ответ: 0,004954 г/мл.

Задача 3. Навеска смеси NaOH и Na_2CO_3 в 1,8017 г растворена в мерной колбе на 500,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора в присутствии фенолфталеина расходуется 20,50 мл, а в присутствии метилового оранжевого – 21,53 мл 0,1035 М раствора HCl. Вычислить, массовую долю (в %) Na_2CO_3 в образце.

Ответ: 12,5%.

Задача 4. Ряд растворов, в которых может содержаться хлороводородная кислота, фосфорная кислота и дигидрофосфат натрия (один или два компонента), оттитровали 0,1200 М раствором гидроксида натрия. На титрование 25,00 мл каждого раствора расходуется $V_1(\text{NaOH})$ до перехода окраски метилового оранжевого и $V_2(\text{NaOH})$ до перехода окраски фенолфталеина. Результаты титрования приведены ниже. На основании этих результатов установите состав растворов и рассчитайте содержание каждого из веществ в мг/мл.

№ раствора	V_1 с инд. м.о.	V_2 с инд. ф.ф.
1	18,70	23,60
2	7,95	7,95
3	0,00	16,77
4	13,12	35,19
5	13,35	26,65

Ответ: а) 2,422 мг/мл HCl и 2,30 мг/мл H_3PO_4 ;
 б) 1,39 мг/мл HCl;
 в) 9,651 мг/мл NaH_2PO_4 ;
 г) 6,046 мг/мл H_3PO_4 и 5,11 мг/мл NaH_2PO_4 ;
 д) 6,270 мг/мл H_3PO_4 .

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 272-287, 299-303, 307-308.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 142-155.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высшая школа, 1999. – С. 43-45.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 63-66, 69-75.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 108-119.

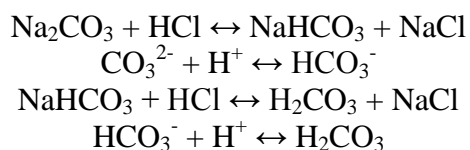
6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Определение массовой доли (в %) гидрокарбоната натрия и карбоната натрия в смеси

Способ титрования – прямой.

Метод титрования – отдельных навесок.

Химизм реакции:



Предварительные расчеты:

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,9$ г/моль;

$f_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$;

$M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$;

$M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,9 \cdot 1/2 = 52,99$ г/моль;

$M_3'(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) : 1000 = 0,05299$;

$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_M(\text{HCl}) \cdot M_3'(\text{Na}_2\text{CO}_3)$;

$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1000 \cdot 0,05299 = 0,005299$ г/мл;

$M(\text{NaHCO}_3) = 84,01$ г/моль;

$f_3(\text{NaHCO}_3) = 1$;

$M_3(\text{NaHCO}_3) = f_3(\text{NaHCO}_3) \cdot M(\text{NaHCO}_3)$;

$M_3(\text{NaHCO}_3) = 84,01 \cdot 1 = 84,01$ г/моль;

$M_3'(\text{NaHCO}_3) = M_3(\text{NaHCO}_3) : 1000 = 0,08401$;

$T(\text{HCl}/\text{NaHCO}_3) = C_M(\text{HCl}) \cdot M_3'(\text{NaHCO}_3)$;

$T(\text{HCl}/\text{NaHCO}_3) = 0,1000 \cdot 0,08401 = 0,008401$ г/мл;

$a(\text{NaHCO}_3) = C_M(\text{HCl}) \cdot M_3'(\text{NaHCO}_3) \cdot V$.

Методика работы. Навеску смеси, рассчитанную на 20,00 мл титранта (основной компонент – гидрокарбонат натрия), взвешивают на аналитических весах по разности, переносят в колбу для титрования, растворяют в 20 мл свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды, добавляют 1-2 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1000 М раствором хлороводородной кислоты до обесцвечивания раствора. Записывают объем кислоты, ушедшей на титрование $V_1(\text{HCl})$. Затем в колбу добавляют 1-2 капли раствора метилового оранжевого и, не доливая раствор кислоты в бюретку, продолжают титровать до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Записывают

общий объем кислоты, ушедший на титрование $V_2(\text{HCl})$. Определение проводят три раза.

Для каждого определения рассчитывают массовую долю (в %) карбоната натрия и гидрокарбоната натрия по формулам:

$$\omega_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{2V_{1(\text{HCl})} \cdot T_{(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot K_{\text{п}} \cdot 100}{a};$$

$$\omega_{(\text{NaHCO}_3)} = \frac{(V_{2(\text{HCl})} - 2V_{1(\text{HCl})}) \cdot T_{(\text{HCl}/\text{NaHCO}_3)} \cdot K_{\text{п}} \cdot 100}{a}.$$

По полученным результатам рассчитывают среднее значение массовой доли карбоната натрия и гидрокарбоната натрия.

Вывод:

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы.

Занятие № 5

1. ТЕМА: Кислотно-основное титрование. Титрование амфолитов

2. ЦЕЛЬ: Изучить общие положения титриметрического определения амфолитов. Изучить индикаторные ошибки кислотно-основного титрования

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

3.1. Ознакомиться с теоретическими основами титрования амфолитов и научиться обоснованно выбирать метод (ациди- или алкалометрия) определения амфолитов.

3.2. Обосновать выбор методики количественного титриметрического определения гидрофосфата натрия и дигидрофосфата натрия.

3.3. Провести определение содержания гидрофосфата натрия и дигидрофосфата натрия в исследуемых образцах.

3.4. Научиться по результатам количественного определения делать заключение о соответствии состава исследуемого образца формуле, определять состав анализируемого образца.

3.5. Изучить индикаторные ошибки кислотно-основного титрования, научиться их рассчитывать и согласно расчетам подбирать индикатор.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

4.1. Организационный момент 3 мин

4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя)..... 7 мин

4.3. Выявление исходного уровня знаний-умений (картированный контроль).....	10 мин
4.4. Коррекция исходного уровня знаний-умений.....	40 мин
4.5. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности).....	5 мин
4.6. Лабораторная работа.....	140 мин
4.7. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов.....	15 мин
4.8. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....	5 мин

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить из курса неорганической химии и качественного анализа: амфолиты, равновесия в водных растворах амфолитов.
- 5.2. Изучить программный материал по данной теме, пользуясь рекомендуемой литературой и лекцией.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Равновесия в водных растворах амфолитов. Какие свойства проявляют амфолиты при взаимодействии с кислотами и основаниями? Показать на примере гидрокарбоната, гидро- и дигидрофосфата, гидро- и дигидроарсената.
2. Выбор метода кислотно-основного титрования амфолита.
3. Как рассчитать константу кислотности или основности амфолита, если известна одна из этих величин?
4. Как рассчитать pH в точке эквивалентности при титровании амфолита?
5. Индикаторные ошибки кислотно-основного титрования: протонная (водородная), гидроксидная, кислотная, основная. Причины их возникновения.
6. Расчет индикаторных ошибок.

5.3. Решить задачи:

Задача 1. Рассчитайте pH 0,01 М раствора гидрокарбоната натрия.

Ответ: 8,34.

Задача 2. Определите тип и рассчитайте индикаторную ошибку при титровании 0,1 М раствора аммиака 0,1 М раствором хлороводородной кислоты с метиловым красным ($pT = 5,0$).

Ответ: 0,02%.

Задача 3. С каким индикатором можно оттитровать раствор аммиака NH_3 , чтобы основная ошибка не превышала 0,1%?

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 272-279, 287-291.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 83, 109, 133-136.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.

4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 63-68.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 119-125.

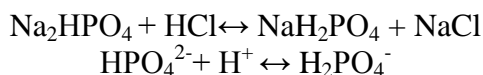
6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1.Определение массовой доли (в %) гидрофосфата натрия в образце

Способ титрования – прямой.

Метод титрования – отдельных навесок.

Химизм реакции:



Предварительные расчеты:

$$M(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 358,1 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 142,0 \text{ г/моль};$$

$$f_3(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = f_3(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 1;$$

$$M_3' = f_3 \cdot M : 1000;$$

$$M_3'(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 358,0 \cdot 1 : 1000 = 0,3581 \text{ г/моль};$$

$$M_3'(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 142,0 \cdot 1 : 1000 = 0,1420 \text{ г/моль};$$

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = C_M(\text{HCl}) \cdot M_3'(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O});$$

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,1000 \cdot 0,3581 = 0,03581 \text{ г/мл};$$

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{HPO}_4) = C_M(\text{HCl}) \cdot M_3'(\text{Na}_2\text{HPO}_4);$$

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,1000 \cdot 0,1420 = 0,01420 \text{ г/мл};$$

$$a(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) \cdot V.$$

Методика работы. Навеску образца, рассчитанную на 10,00 мл титранта, взвешивают на аналитических весах по разности, переносят в колбу для титрования, растворяют в 5 мл дистиллированной воды, добавляют 2,7 г NaCl для более резкого изменения окраски индикатора в конце титрования, добавляют 1-2 капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1000 М раствором хлороводородной кислоты до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Определение проводят три раза.

Для каждого определения рассчитывают массовую долю (в %) безводного гидрофосфата натрия и кристаллогидрата по формулам:

$$\omega_{(\text{Na}_2\text{HPO}_4)} = \frac{V_{(\text{HCl})} \cdot T_{(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{HPO}_4)} \cdot K_{\text{п}} \cdot 100}{a};$$

$$\omega_{(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})} = \frac{V_{(\text{HCl})} \cdot T_{(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})} \cdot K_{\text{п}} \cdot 100}{a}.$$

По полученным результатам рассчитывают среднее значение массовой доли для безводного гидрофосфата натрия и кристаллогидрата.

Рассчитывают фактическое содержание кристаллизационной воды в $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

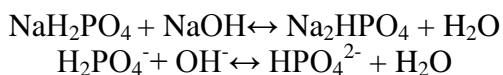
Вывод:

2. Определение массовой доли (в %) дигидрофосфата натрия в образце

Способ титрования – прямой.

Метод титрования – отдельных навесок.

Химизм реакции:



Предварительные расчеты:

$M(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 156,0$ г/моль;

$M(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 120,0$ г/моль;

$f_3(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = f_3(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 1$;

$M_3' = f_3 \cdot M : 1000$;

$M_3'(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 156,0 \cdot 1 : 1000 = 0,1560$ г/моль;

$M_3'(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 120,0 \cdot 1 : 1000 = 0,1200$ г/моль;

$T(\text{NaOH}/\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C_M(\text{NaOH}) \cdot M_3'(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$;

$T(\text{NaOH}/\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,1000 \cdot 0,1560 = 0,01560$ г/мл;

$T(\text{NaOH}/\text{NaH}_2\text{PO}_4) = C_M(\text{NaOH}) \cdot M_3'(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$;

$T(\text{NaOH}/\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,1000 \cdot 0,1200 = 0,01200$ г/мл;

$a(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = T(\text{NaOH}/\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V$.

Методика работы. Навеску образца, рассчитанную на 10,00 мл титранта, взвешивают на аналитических весах по разности, переносят в колбу для титрования, растворяют в 5 мл дистиллированной воды, добавляют 2,7 г NaCl для более резкого изменения окраски индикатора в конце титрования, добавляют 1-2 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1000 М раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски раствора. Определение проводят три раза.

Для каждого определения рассчитывают массовую долю (в %) безводного дигидрофосфата натрия и кристаллогидрата по формулам:

$$\omega_{(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = \frac{V_{(\text{NaOH})} \cdot T_{(\text{NaOH}/\text{NaH}_2\text{PO}_4)} \cdot K_{\text{п}} \cdot 100}{a};$$

$$\omega_{(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{V_{(\text{NaOH})} \cdot T_{(\text{NaOH}/\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \cdot K_{\text{п}} \cdot 100}{a}.$$

По полученным результатам рассчитывают среднее значение массовой доли для безводного дигидрофосфата натрия и кристаллогидрата.

Рассчитывают фактическое содержание кристаллизационной воды в $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Вывод:

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы.

Занятие № 6

1. ТЕМА: Кислотно-основное титрование. Применение кислотно-основного титрования для количественного определения химических веществ, косметических и лекарственных средств. Статистическая обработка результатов

2. ЦЕЛЬ: Научиться оценивать возможности методов кислотно-основного титрования и применять их в анализе химических соединений и лекарственных средств. Сформировать знания по ошибкам количественного анализа. Научиться оценивать результаты анализа

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

- 3.1. Изучить возможность применения кислотно-основного титрования для определения веществ, проявляющих кислотные или основные свойства.
- 3.2. Научиться обоснованно выбирать способ титрования, подбирать индикатор и проводить расчет содержания определяемых веществ.
- 3.3. Сформировать умение применять метод кислотно-основного титрования для определения химических соединений и лекарственных веществ.
- 3.4. Изучить виды ошибок в количественном анализе, методы их выявления. Научиться проводить статистическую обработку и оценивать результаты анализа.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

- 4.1. Организационный момент3 мин
- 4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя).....7 мин
- 4.3. Выявление исходного уровня знаний-умений (картированный контроль).....10 мин
- 4.4. Коррекция исходного уровня знаний-умений.....40 мин
- 4.5. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности).....5 мин
- 4.6. Лабораторная работа.....140 мин
- 4.7. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов.....15 мин
- 4.8. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....5 мин

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить теоретический материал, решение расчетных задач по темам 1-5.
- 5.2. Изучить программный материал по данной теме, пользуясь рекомендуемой литературой и лекциями.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Определение солей аммония по методу кислотно-основного титрования (способы титрования, химизм, условия определения).
2. Применение метода кислотно-основного титрования для определения функциональных групп органических соединений. Как можно определить вещества, содержащие такие группы: карбоксильную, сульфо-группу, сложноэфирную? Запишите уравнения реакций, укажите способы и условия титрования.
3. Применение метода кислотно-основного титрования для анализа органических соединений по функциональным группам. Как определяют вещества, содержащие спиртовый гидроксил, карбонильную и аминогруппы?

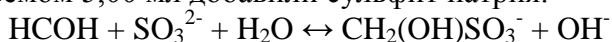
4. Область применения метода кислотно-основного титрования. Какие кислоты можно определять этим методом? Опишите определение борной кислоты в концентрированных и разбавленных растворах (способ титрования, химизм, выбор индикатора, расчет результата).
5. Применение метода кислотно-основного титрования для элементного анализа. На чем основано определение серы, хлора, брома в органических соединениях? Запишите химизм.
6. Алкалиметрия, прямое и обратное титрование. Запишите химизм определения солей гидразина, оксикислот и эфиров салициловой кислоты.
7. Можно ли определить по методу кислотно-основного титрования салициловую кислоту, эфиры салициловой кислоты? Запишите химизм и обоснуйте выбор индикатора.
8. Определение азота по Кьельдалю. Сущность метода, химизм.
9. Ошибки в количественном анализе. Классификация ошибок.
10. Систематические и случайные ошибки, их причины.
11. Правильность и воспроизводимость результатов анализа.
12. Статистическая обработка результатов анализа: среднее выборки, дисперсия, стандартное отклонение, стандартное отклонение среднего результата, доверительный интервал, относительная погрешность среднего результата.
13. Какие методы обнаружения грубых ошибок (промахов) используются в математической статистике?
14. Что такое Q-критерий и от каких факторов он зависит?
15. На основании чего можно судить о наличии систематической ошибки.
16. Сравнение двух методик по воспроизводимости.

5.3. Решить задачи:

Задача 1. К раствору смеси аминокислот, содержащему 0,1046 г глицина ($M = 75,07$ г/моль) и 0,0848 г аланина ($M = 89,10$ г/моль), прибавили избыток формалина, предварительно нейтрализованного по фенолфталеину. Полученные соединения оттитровали 0,1016 М раствором NaOH. Вычислить объем титранта.

Ответ: 23,08 мл.

Задача 2. Пробу раствора формальдегида объемом 5,00 мл разбавили до 100,0 мл. К аликвоте раствора объемом 5,00 мл добавили сульфит натрия:



Ионы гидроксила, образовавшиеся в результате реакции, оттитровали 22,45 мл 0,1000 н. ($f_3 = 1/2$) раствора серной кислоты. Вычислить концентрацию (г/л) CH_2O в исходном растворе.

Ответ: 269,67 г/л.

Задача 3. При определении кальция гравиметрическим методом получили следующие результаты CaO (в %): 12,86; 12,90; 12,93; 12,84. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания кальция.

Ответ: 0,04.

Задача 4. При титровании 0,1285 М стандартного раствора хлороводородной кислоты раствором гидроксида натрия получили следующие значения молярной концентрации (моль/л): 0,1274; 0,1278; 0,1280; 0,1275. Установить, имеется ли систематическая ошибка в определении молярной концентрации хлороводородной кислоты.

Ответ: имеется.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 53-58, 282-287, 308-311.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 24-49, 156-165.
3. Государственная фармакопея СССР: Вып. 1. Общие методы анализа. – 11-е изд. – М.: Медицина, 1987. – Т.1. – 336 с.
4. Державна Фармакопея України. – 1-е вид. – Харків: РІРЕГ, 2001. – 556 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
6. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 30-36, 75-77.
7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 125-128.

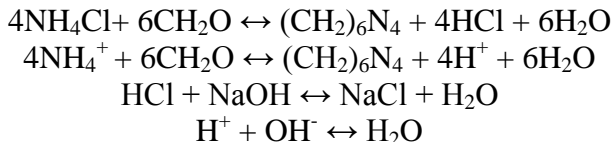
6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Определение массовой доли (в %) хлорида аммония в образце

Способ титрования – по замещению.

Метод титрования – отдельных навесок.

Химизм определения:



Предварительные расчеты:

$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ г/моль};$

$f_3(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1;$

$M_3(\text{NH}_4\text{Cl}) = M(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot f_3(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ г/моль};$

$M_3'(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,05349;$

$T(\text{NaOH}/\text{NH}_4\text{Cl}) = C_M(\text{NaOH}) \cdot M_3'(\text{NH}_4\text{Cl});$

$T(\text{NaOH}/\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1000 \cdot 0,05349 = 0,005349 \text{ г/моль};$

$a(\text{NH}_4\text{Cl}) = C_M(\text{NaOH}) \cdot M_3'(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V.$

Методика определения. Точную навеску хлорида аммония, рассчитанную на 20 мл титранта, взятую на аналитических весах по разности, помещают в колбу для титрования, растворяют в 15 мл дистиллированной воды, добавляют 5 мл формалина (40% раствор формальдегида), предварительно нейтрализованного по фенолфталеину и 1-2 капли фенолфталеина. Смесь оставляют на 2 мин и титруют 0,1000 М раствором гидроксида натрия до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. Определение проводят три раза. Для каждого определения рассчитывают массовую долю (в %) хлорида аммония по формуле:

$$\omega_{(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{V_{(\text{NaOH})} \cdot T_{(\text{NaOH}/\text{NH}_4\text{Cl})} \cdot K_i \cdot 100}{a_{(\text{NH}_4\text{Cl})}}.$$

По полученным результатам рассчитывают среднее значение массовой доли хлорида аммония.

Статистическая обработка результатов анализа.

x_i	\bar{x}	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	S	$S_{\bar{x}}$	$\Delta \bar{x}$

а) среднее значение выборки: $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$;

б) стандартное отклонение: $S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$;

в) стандартное отклонение среднего результата: $S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$;

г) полуширина доверительного интервала среднего результата
 $\Delta \bar{x} = S_{\bar{x}} \cdot t.$

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

- справочник по аналитической химии;
- практикум по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

- карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;
- контрольные вопросы.

Занятие № 7

1. ТЕМА: Семинарское занятие по разделу «Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование»

2. ЦЕЛЬ: Обобщить материал, проверить знания студентов по разделу и умения применять кислотно-основное титрование в анализе химических соединений, лекарственных и косметических средств

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

3.1. Осуществить итоговый контроль знаний-умений по разделу: письменный картированный контроль, индивидуальное собеседование с каждым студентом по написанной работе и компьютерное тестирование.

3.2. Обратить внимание на вопросы и задачи, вызывающие затруднения у студентов

3.3. Проверить протоколы лабораторных работ.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

4.1. Организационный момент 3 мин

4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя)..... 7 мин

4.3. Выявление исходного уровня знаний-умений (картированный контроль)..... 10 мин

4.4. Коррекция исходного уровня знаний-умений.....	40 мин
4.5. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности).....	5 мин
4.6. Лабораторная работа.....	140 мин
4.7. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов.....	15 мин
4.8. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....	5 мин

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить теоретический материал по темам 1-7, решение расчетных задач по разделу.
- 5.2. Проработать по рекомендуемой литературе и лекциям вопросы, не вошедшие в темы 1-7 (например, титрование в неводных средах).

Вопросы по изученному разделу количественного анализа

1. Титриметрические методы анализа

Необходимо знать:

1. Сущность и классификация титриметрических методов анализа.
2. Требования к реакциям в титриметрических методах анализа.
3. Титранты (стандартные растворы), способы их приготовления.
4. Способы выражения концентрации титрантов: молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр, титр по определяемому веществу, поправочный коэффициент.
5. Способы (прямое, обратное и по замещению) и методы (отдельных навесок и пипетирования) титрования. Сущность, достоинства и недостатки.
6. Точка эквивалентности, конечная точка титрования. Способы фиксирования точки эквивалентности.
7. Мерная посуда, ее классификация. Точность измерения объемов. Калибровка мерной посуды.
8. Расчеты в титриметрических методах.
- 8.1. Формулы для расчета: навески вещества, молярной концентрации эквивалента титранта, титра, титра титранта по определяемому веществу, массы и массовой доли вещества по результатам титрования для различных способов и методов титрования с учетом различных способов выражения концентрации титрантов.
- 8.2. Точность записи результатов измерений и выражения результатов анализа в значащих цифрах.
- 8.3. Правильность и воспроизводимость результатов анализа. Ошибки в количественном анализе. Статистическая обработка результатов анализа.

Необходимо уметь:

9. Выбирать метод титриметрического анализа в зависимости от химико-аналитических свойств определяемых веществ.
10. Выбирать и обосновывать способ приготовленного титранта.
11. Обосновывать выбор способа и метода титрования.
12. Производить расчеты в титриметрических методах: предварительные, концентрации титрантов, результатов анализа, метрологических характеристик (статистическая обработка результатов анализа).

2. Кисотно-основное титрование

Необходимо знать:

1. Сущность кислотно-основного титрования. Ацидиметрия. Алкалиметрия.
2. Кислотно-основные свойства веществ. Представление о кислотах и основаниях. Катионные, анионные и молекулярные кислоты и основания. Амфолиты. Константы кислотности и основности.
3. Влияние природы растворителя на кислотно-основные свойства веществ. Классификация неводных растворителей: протогенные (кислотные), протофильные (основные), амфипротные и апротные.
4. Химизм кислотно-основного взаимодействия при титровании сильных и слабых кислот (катионных, анионных, молекулярных); сопряженные кислотно-основные пары.
5. Титранты метода кислотно-основного титрования. Приготовление и стандартизация растворов кислот и щелочей. Первичные и вторичные стандарты ациди- и алкалиметрии.
6. Способы фиксирования точки эквивалентности в кислотно-основном титровании. рН-индикаторы.
7. Основные характеристики рН-индикаторов: показатель титрования, интервал перехода индикатора. Структура и окраска метилоранжа и фенолфталеина в различных средах.
8. Способы подбора рН-индикаторов: качественный и количественный.
9. Принцип построения кривых титрования. Расчет рН для построения кривых титрования. Характер кривых титрования различных кислот и оснований (сильных, слабых, многоосновных). Выбор индикатора по кривым титрования.
10. Индикаторные ошибки. Расчет протонной (H^+ -ошибки), гидроксидной (OH^- -ошибки), кислотной (НА-ошибки) и основной (В-ошибки) ошибок.
11. Возможности и области применения метода кислотно-основного титрования. Обоснование возможности определения веществ с кислотно-основными свойствами на основе констант кислотности или основности и константы титрования:
 - титрование сильных кислот сильными основаниями (и наоборот);
 - титрование слабых кислот сильными основаниями и сла-бых оснований сильными кислотами;
 - титрование многоосновных кислот и многокислотных оснований.
12. Титрование в неводных средах (протолитометрия). Титранты и индикаторы метода. Области применения. Преимущества и недостатки.

Необходимо уметь:

13. Написать уравнения реакций кислотно-основного взаимодействия для различного типа кислот и оснований.
14. Объяснить влияние природы растворителя на кислотно-основные свойства веществ.
15. Строить и анализировать кривые титрования для различных кислотно-основных систем.
16. Подбирать кислотно-основные индикаторы для фиксирования конечной точки титрования веществ с кислотными или основными свойствами.
17. Применять метод кислотно-основного титрования и обосновывать условия для указанных ниже определений.
- 17.1. Элементный анализ: определение азота, серы, хлора, брома.
- 17.2. Функциональный анализ: определение соединений, содержащих карбокси-, сульфо-, amino-, альдегидную группы, спиртовый гидроксил.
- 17.3. Алкалиметрические определения:

– по способу прямого титрования:

свободных кислот (неорганических и органических)-хлороводородной, сульфаминовой, уксусной, высших жирных кислот; винной, лимонной, глутаминовой, никотиновой, аскорбиновой и др.; солей (катионных и анионных кислот) - йодата калия, гидрофталата калия, сульфата гидразина, пиридиний-перхлората, дигидро-фосфата натрия и др.

– по способу обратного титрования:

солей аммония, сложных эфиров органических кислот;

– по способу замещения:

борной кислоты в присутствии глицерина или маннита; солей аммония (формольное титрование); аминокислот в присутствии формальдегида; формальдегида в формалине и др.

17.4. Ацидиметрические определения:

– по способу прямого титрования:

сильных и слабых оснований - гидроксида натрия, раствора аммиака, дифенилгуанидина, трис-(оксиметил)-аминометана и др.; солей (анионных оснований и амфолитов) - растворимых карбонатов, гидрокарбонатов, гидрофосфатов, тетраборатов, салицилатов, бензоатов; смеси карбоната натрия и гидрокарбоната натрия, гидроксида натрия и карбоната натрия;

– по способу обратного титрования:

раствора аммиака, азотистых оснований и алкалоидов, труднорастворимых солей кальция, магния и др.; гексаметилентетрамина (уротропина); ртути(II) амидохлорида;

– по способу замещения:

хлоридов и нитратов по Тананаеву; оксида ртути(II).

18. Определение веществ в неводных средах.

18.1. Титрование в среде протофильных растворителей сульфаниламидов, фенолов.

18.2. Титрование в среде протогенных растворителей сульфаниламидов.

18.3. Титрование в среде амфипротных растворителей аминов и кислот.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 9-58, 193-311.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 24-46, 68-165.
3. Государственная фармакопея СССР: Вып. 1. Общие методы анализа. – 11-е изд. – М.: Медицина, 1987. – Т.1. – 336 с.
4. Державна Фармакопея України. – 1-е вид. – Харків: РІРЕГ, 2001. – 556 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
6. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 5-75.
7. Практикум по аналитической химии. Под общ. ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 152-163, 165-166.
8. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 5-34, 68-135.

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии;

– практикум по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

- карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;
- контрольные вопросы;
- тестовые задания.