

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

Бугульминский филиал

**ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА  
(ОБЪЁМНЫЙ АНАЛИЗ)**

*Учебно-методическое пособие*

Казань, 2017

УДК  
ББК

**Составители:** К.т.н , доц. Э.М. Хасаншина  
К.т.н , доц. М.И. Старшов  
Ст.преподаватель М.В. Залитова  
**Рецензент:** Макарова Т.П., к.п.н., доцент каф. «Физики и химии» АГНИ

**Э.М. Хасаншина, М.И. Старшов, М.В. Залитова**

Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа (объёмный анализ) / Э.М. Хасаншина, М.И. Старшов, М.В. Залитова. Казань: Редакционно-издательский цент «Школа», 2017 – с. 32.

Учебно-методическое пособие «Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа (объёмный анализ)» предназначено для обучающихся по очной и заочной формам обучения.

В учебно-методическом пособии даны общие положения и примеры решения задач по аналитической химии и физико-химическим методам анализа.

*Печатается по решению методической комиссии  
БФ ФГБОУ ВО «КНИТУ»*

© Э.М. Хасаншина, М.И. Старшов, М.В. Залитова, 2017  
© РИЦ «Школа», 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

### Объёмный анализ

Тема 1. Приемы и методы объемного анализа .....	4
Тема 2. Реакции, применяемые в объемном анализе.....	4
Тема 3. Метод нейтрализации.....	8
Тема 4. Индикаторы .....	11
Тема 5. Потенциометрическое титрование.....	12
Тема 6. Кондуктометрическое титрование .....	14
Тема 7. Примеры решения задач .....	17
8. Задачи контрольных работ .....	20
9. Контрольные вопросы .....	31
Список литературы .....	32

## ОБЪЁМНЫЙ АНАЛИЗ

### ТЕМА 1. ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

Объемный анализ, является одним из методов количественного анализа, т.е. одним из способов определения количественных соотношений составных частей, входящих в исследуемое вещество.

Во всех случаях основной прием объемного анализа – **титрование** заключается в том, что к раствору определяемого вещества постепенно приливают из бюретки **рабочий раствор** до тех пор, пока не будет достигнута **точка эквивалентности**, т.е. та точка титрования, когда к определяемому веществу прибавлено эквивалентное количество вещества, которым производят определение.

Точку эквивалентности обнаруживают по различным признакам, чаще всего по изменению окраски раствора. По достижении точки эквивалентности измеряют объем рабочего раствора, затраченного на титрование.

По типу применяемых реакций объемный анализ разделяется на следующие методы:

1. метод нейтрализации;

2. **метод окисления-восстановления**, к которому относят **перманганометрию** (основанную на реакциях окисления различных восстановителей перманганатом), **йодометрию** (основанную либо на реакциях окисления йодида калия различными окислителями, либо на реакциях восстановления йода различными восстановителями) и др.;

3. **метод осаждения** (основанный главным образом на реакциях осаждения различных анионов нитратом серебра – **аргентометрия**);

4. **метод комплексообразования** (основанный на реакциях образования комплексных соединений, например, соединений серебра, ртути и др.).

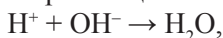
### ТЕМА 2. РЕАКЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ

В объемном анализе применяются разнообразны реакции, происходящие в растворах. Реакции соединения ионов используются в

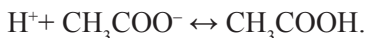
методе нейтрализации, методе осаждения и методе комплексообразования; реакция передачи электронов от одного иона к другому – в разнообразных методах окисления-восстановления.

**1. Метод нейтрализации.** К этому методу в объемном анализе относятся определения кислот и щелочей [например:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], а также и других веществ, реагирующих с ними (например  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Для определения кислот применяют рабочий раствор щелочи и, наоборот, для определения щелочи – рабочий раствор кислоты. При титровании происходит нейтрализация



часто осложняющаяся взаимодействием  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  с другими ионами, например:



Точки эквивалентности титрования устанавливают по изменению цвета вспомогательного вещества – индикатора (метиловый оранжевый, фенолфталеин и др.).

Применяя косвенные методы (титрование замещающегося вещества или обратное титрование), можно определять разнообразные катионы. Например, часто содержание в воде  $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{Mg}^{+2}$  определяют по реакции их с избытком  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$ , после чего остаток этих реактивов оттитровывают кислотой.

Для определения содержания в растворе нейтральных солей методом нейтрализации иногда применяют так называемые **ионообменные смолы** или просто «**иониты**» – органические твердые вещества, нерастворимые в воде, кислотах и щелочах.

Если профильтровать через слой ионита раствор нейтральной соли, то произойдет обмен катионов из раствора на ионы  $\text{H}^+$  **катионита** или ионы  $\text{OH}^-$  (или  $\text{Cl}^-$ ) **анионита**. Например:

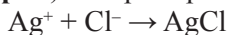


раствор катионит    раствор катионит

Таким образом в растворе окажется вместо нейтральной соли эквивалентное количество кислоты. Протитровав эту кислоту, трудно рассчитать количество соли.

**2. Метод осаждения.** К этому методу относятся определения, основанные на реакциях образования осадков.

Основной группой определений по этому методу являются определения, основанные на реакциях образования нерастворимых солей серебра (**аргентометрия**). Например:

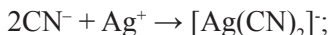


Таким образом, определяются ионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , и т.п.

Точку эквивалентности можно, конечно, наблюдать по прекращению образования осадка, но, вообще говоря, трудно. Легче определить эту точку с помощью индикатора, например  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ : малейший избыток  $\text{AgNO}_3$  образует кирпично-красный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . В кислых растворах такой метод неприменим, поэтому в данном случае применяют метод обратного титрования. К раствору, содержащему  $\text{Cl}^-$ , приливают в избытке отмеренное количество рабочего раствора  $\text{AgNO}_3$ , а затем оттитровывают роданидом аммония непрореагировавший остаток  $\text{Ag}^+$ .

Кроме определений, основанных на реакциях образования нерастворимых солей серебра, к методу осаждения относятся определения, основанные на реакциях образования нерастворимых солей одновалентной ртути (**меркурометрия**); применяются также реакции образования других осадков, например,  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ,  $(\text{UO}_2)\text{NH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ .

**3. Метод комплексобразования.** К этому методу относятся объемно-аналитические определения, основанные на реакциях образования неионизированных комплексных ионов или молекул. Например:



при незначительном избытке ионов  $\text{Ag}^+$  образуется осадок



Образованием комплексных цианистых соединений пользуются при определении  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  и т.п. Образование неионизированных соединений двухвалентной ртути  $[\text{HgCl}_2]$ ,  $[\text{Hg}(\text{CNS})_2]$  и т.п. используется при определении  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$  (**меркуриметрия**); точка эквивалентности этих реакций обнаруживается с помощью чувствительного реактива на  $\text{Hg}^{+2}$  – нитропруссид натрия (при титровании  $\text{CNS}^-$  индикатором может служить  $\text{Fe}^{+3}$ ).

Для определения ряда катионов применяют специальный органический реактив «комплексон», являющийся производным уксусной

кислоты и этилендиамина ( $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ ). Этот реактив образует очень прочные недиссоциированные и хорошо растворимые с  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  и другими двухвалентными катионами.

**4. Метод окисления-восстановления.** К этому методу относятся объемные определения различных окислителей и восстановителей, а также веществ, с ними реагирующих. В зависимости от реакции титрования определения по методу окисления и восстановления могут быть отнесены к различным видам этого метода.

**Перманганатометрия.** При титровании раствором перманганата ( $\text{KMnO}_4$ ) определяются различные восстановители ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ); темнофиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  при этом обесцвечивается восстановителем.

В точке эквивалентности обесцвечивание прекращается (ничтожный избыток  $\text{MnO}_4^-$  окрашивает раствор в розовый цвет).

Применяя косвенные приемы, можно методом перманганатометрии определять вещества, неспособные окисляться перманганатом.

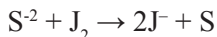
Например, довольно часто применяют для определения  $\text{Ca}^{+2}$  реакцию его с  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ ; перманганатом оттитровывают ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$  либо связавшиеся с  $\text{Ca}^{+2}$  в осадок (титрование замещающегося вещества), либо оставшиеся после реакции в избытке (обратное титрование).

Таким методом определяют главным образом элементы II и III групп периодической системы – Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Ce, La, а также Cu, Ag, Pb, Bi, Ni.

Для определения ряда окислителей ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  и т.п.) методом перманганатометрии используется прием обратного титрования. Для этого к окислителю прибавляют в избытке измеренное количество раствора  $\text{FeSO}_4$  (или соли Мора) и затем остаток  $\text{Fe}^{+2}$  оттитровывают раствором перманганата. Эти же реакции могут служить и для определения хрома и марганца, так как  $\text{Cr}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+2}$  могут быть предварительно окислены [например, посредством  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ] до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  или  $\text{MnO}_4^-$ . Таким методом определяют, например, хром и марганец в сталях.

**Йодометрия.** Для определения восстановителей ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ) применяют реакции окисления их йодом.

Темнобурый рабочий раствор йода при реакции титрования обесцвечивается восстановителем, так как свободный йод переходит в анион йода



В точке эквивалентности обесцвечивание прекращается (ничтожный избыток йода в присутствии крахмала окрашивает раствор в синий цвет).

Для определения окислителей ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) иодометрическим методом применяют титрование замещающего вещества: к раствору окислителя прибавляют избыток  $\text{KJ}$  и оттитровывают выделившийся йод тиосульфатом.

### ТЕМА 3. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

При титровании кислоты щелочью или щелочи кислотой имеет место реакция нейтрализации



Точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски добавляемого к раствору вспомогательного вещества – **индикатора**.

Для того чтобы правильно применить индикаторы и понимать их поведение при титровании, надо прежде всего выяснить, как меняется кислотность или щелочность раствора во время титрования и особенно около точки эквивалентности. Оказывается, что не всегда раствор нейтрален в точке эквивалентности, так как реакция соединения ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  может осложняться побочными реакциями. Кроме того, необходимо понять принцип действия индикаторов.

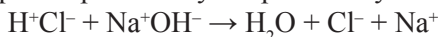
Рассмотрим сперва, как меняется кислотность или щелочность раствора для различных случаев титрования, а именно, титрования: а) сильной кислоты сильной щелочью; б) слабой кислоты сильной щелочью; в) слабого основания сильной кислотой и г) многоосновной кислоты сильной щелочью (или многокислотного основания сильной кислотой).

#### Титрование сильной кислоты сильной щелочью

Рассмотрим в качестве примера случай титрования соляной кислоты раствором едкого натра.

В разбавленных водных растворах молекулы  $\text{NaOH}$  и  $\text{HCl}$  нацело диссоциированы. При взаимодействии растворов свободные ионы водорода кислоты соединяются со свободными гидроксид-ионами

щелочи в молекулы воды (ионы же хлора натрия не участвуют в реакции, так как в растворе не могут образовать устойчивых молекул)



Таким образом, в данном случае реакция действительно идет по указанной выше схеме



Реакция раствора в точке эквивалентности нейтральна.

Титрование сильной кислоты сильной щелочью изображено на рисунке на примере титрования раствора  $\text{HCl}$  раствором  $\text{NaOH}$ .

Если титруемый раствор 0,1 н., то в начале титрования  $\text{pH} = -\lg 0,1 = 1$ . Чтобы уменьшить концентрацию водородных ионов по сравнению с первоначальной их концентрацией в 10 раз, т.е. увеличить  $\text{pH}$  на 1, надо оставить 10% первоначального количества всей кислоты, т.е. нейтрализовать 90% ее. Это значит, что из 20 мл щелочи, потребных для полной нейтрализации кислоты, для увеличения  $\text{pH}$  на единицу надо прилить 18 мл. Для дальнейшего уменьшения концентрации  $\text{H}^+$  в 10 раз надо нейтрализовать 90% оставшейся кислоты (т.е. прилить уже только 1,8 мл щелочи). Дальнейшее увеличение  $\text{pH}$  на 1 происходит от прибавления еще в 10 раз меньшего количества щелочи (0,18 мл). Последние капли щелочи около точки эквивалентности уменьшают концентрацию водородных ионов весьма резко (в 1000000 раз).

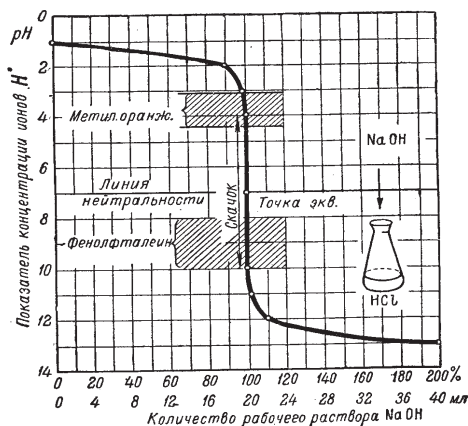


Рис 20.1. Кривая титрования сильной кислоты сильной щелочью ( $\text{HCl}$

+ NaOH; 0,1 н. растворы).\*

Прибавлено NaOH		Остаток HCl		pH	
%	мл**	%	г-экв/л		
0	0	100	0,1	1	Скачок титрования
90	18	10	0,01	2	
99	19,8	1,0	0,001	3	
99,9	19,98	0,1	0,0001	4	
100,0	20,00	0	10 <sup>-7</sup>	7	Скачок титрования
		Избыток NaOH			
100,1	20,02	0,1	0,0001	10	
101	20,2	1,0	0,001		
110	22	10,0	0,01		
200	40	100	0,1		

*Примечание:* \*Если учитывать увеличение объема титруемого раствора при титровании, то приведенные в таблице pH точек, близких к точке эквивалентности, соответствуют точнее не 0,1 н, а 0,2 н растворам.

\*\*Относятся к случаю, когда в точке эквивалентности расходуется 20 мл NaOH.

Пусть в растворе осталось полкапли HCl, т.е. 0,02 мл. При 20 мл первоначального количества HCl это составляет 0,1 %; концентрация водородных ионов, следовательно, составляет 0,1 % первоначальной, т.е.

$$[H^+] = 0,1 \cdot \frac{0,1}{100} = 10^{-4} \quad pH = 4.$$

Если теперь прибавить каплю рабочего раствора NaOH, то в титруемом растворе останется избыток в полкапли NaOH и вместо избыточных ионов H<sup>+</sup> (pH = 4) появится такой же избыток OH<sup>-</sup>, следовательно pOH = 4 и pH = 14 – 4 = 10.

Такое резкое изменение концентрации водородных ионов от pH = 4 до pH = 10, т.е. в 1000000 раз, от прибавления последней капли рабочего раствора называется **скачком титрования**. В данном случае скачок выражается изменением pH на 6 единиц при изменении количества рабочего раствора на 0,2 % (от недостатка его 0,1 % до такого же избытка, т.е. от – 0,1 % до + 0,1 %).

Такое резкое изменение концентрации водородных ионов от  $\text{pH} = 4$  до  $\text{pH} = 10$ , т.е. в 1000000 раз, от прибавления последней капли рабочего раствора называется **скачком титрования**. В данном случае скачок выражается изменением  $\text{pH}$  на 6 единиц при изменении количества рабочего раствора на 0,2 % (от недостатка его 0,1 % до такого же избытка, т.е. от  $-0,1\%$  до  $+0,1\%$ ).

При дальнейшем прибавлении щелочи концентрация ионов  $\text{H}^+$  (образующихся их воды) продолжает убывать, но изменения происходят уже плавно, как видно на рисунке.

Выше, при рассмотрении изменения концентрации водородных ионов, не учитывалось изменение объема титруемого раствора, происходящее при приливании к нему рабочего раствора.

Если учитывать его, найденные концентрации надо разделить на это увеличение объема. Около точки эквивалентности объем титруемого раствора будет не 20 мл, а  $20 + 20 = 40$  мл за счет добавленных 20 мл  $\text{NaOH}$ . Поэтому концентрация  $[\text{H}^+]$  будет, например, при 99,9

%  $\text{NaOH}$  не  $10^{-4}$ , как получалось выше, а  $10^{-4} \cdot \frac{20}{40} = 0,5 \cdot 10^{-4}$ , и  $\text{pH} = 4,3$  ( $\lg 0,5 = -0,3$ ), а не 4.

Таким образом, точнее, скачок титрования 0,1 н растворов будет от 4,3 до 9,7; скачок же титрования от 4 до 10 соответствует титрованию 0,2 н. раствора  $\text{HCl}$  0,2 н раствором  $\text{NaOH}$ .

Если под конец титрования подавать раствор из бюретки не целыми каплями, а долями их, или титровать более разбавленными растворами, то скачок титрования будет не так широк. Например, скачок от прибавления полукapли будет выражаться изменением  $\text{pH}$  не от 4,3 до 9,7, а от 4,6 до 9,4. При титровании 0,01 н растворами скачок будет наблюдаться в интервале от 5,3 до 8,7.

## ТЕМА 4. ИНДИКАТОРЫ

Для установления точки эквивалентности реакций нейтрализации к исследуемому раствору добавляют несколько капель раствора так называемого индикатора, т.е. вещества, которое при переходе через точку эквивалентности способно изменять окраску.

Основными индикаторами, употребляемыми при работе по методу нейтрализации, являются метиловый оранжевый ( $\text{pH} < 7$ ) и фенолфталеин ( $\text{pH} > 7$ ).

На графике интервалы индикаторов показаны в виде заштрихованных квадратов. Как видно из графика, интервалы индикаторов лежат в разных областях  $\text{pH}$ : для метилового оранжевого – в кислой, для лакмуса – около нейтральной и для фенолфталеина – в щелочной.

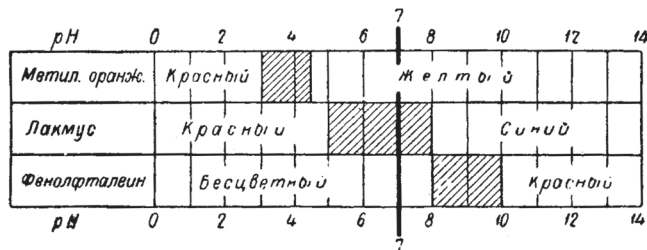


Рис. 20.2. Интервалы перехода индикаторов.

Из графика видно, что желтый цвет метилового оранжевого отчасти захватывает слабокислую среду, а бесцветный фенолфталеин существует не только в кислой среде, но и в нейтральной и даже в слабощелочной.

Кроме метилового оранжевого и фенолфталеина, иногда применяют и другие индикаторы.

## ТЕМА 5. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

При титровании того или иного иона изменению его концентрации соответствует изменение потенциала на электроде, погруженном в титруемый раствор. Около точки эквивалентности происходит скачок потенциала. Это позволяет вести титрование с помощью потенциометра. Таким образом электрод является в данном случае как бы индикатором и носит название **индикаторного электрода**, а сам метод титрования называется **потенциометрическим методом** титрования.

Потенциометрическое титрование применимо для целого ряда объемно-аналитических определений, решаемых методом нейтрали-

зации, окислительно-восстановительными методами или методами осаждения. Область применения потенциометрического титрования велика. Особенно большое удобство способ потенциометрического титрования представляет для тех случаев, когда приходится вести титрование сильно окрашенных или мутных жидкостей. В этих случаях обычные индикаторные методы не приемлемы.

Кроме того, потенциометрический метод титрования применяется в тех случаях, когда для обычного титрования не удастся найти достаточно чувствительный индикатор, изменяющий окраску около точки эквивалентности. Потенциометрическим методом удобно определять несколько точек эквивалентности при титровании раствора, содержащего несколько веществ.

### **Общий метод потенциометрического титрования**

#### **Титрование кислот и щелочей**

Для определения точки эквивалентности титрования кислоты или щелочи можно применять в качестве индикаторного электрода любой из электродов: водородный, хингидронный и стеклянный. Хингидронный электрод можно применять при pH не более 8,5, но нельзя применять при титровании сильных и слабых оснований. Схемы включения приборов такие же, как и при измерении pH.

Исследуемый раствор помещают в низкий стакан, в который погружают электрод, или другой ему подобный, и одно плечо электролитического мостика. Иногда стакан снабжают мешалкой, вместо которой во многих случаях можно применять размешивание стеклянной палочкой от руки. Другое плечо электролитического мостика соединяют с каломелевым или хингидронным электродами. Над стаканчиком укрепляют бюретку с рабочим раствором кислоты или щелочи.

Определив потенциал титруемого раствора, начинают титрование. Для этой цели спускают каждый раз из бюретки в титруемую жидкость определенное количество рабочего раствора (0,5 – 2,0 мл). После прибавления размешивают в течение 2 – 3 мин. и затем делают отсчет разности потенциалов.

Около точки эквивалентности рабочий раствор добавляют меньшими порциями (0,1 – 0,05 мл). Полученные данные наносят на оси координат: на абсциссу – миллилитры рабочего раствора, на орди-

нату – рН или потенциал. Получаемые при этом кривые совершенно аналогичны кривым объемного анализа.

Точка перегиба полученной кривой будет совпадать с точкой эквивалентности. Особенно резко перегиб кривой замечается при титровании сильных кислот сильными основаниями. Значительно менее ясно он выступает при титровании слабых кислот и слабых оснований. При титровании смеси сильной и слабой кислот вначале титруется сильная кислота, затем слабая. Резкого перелома в конце титрования сильной кислоты не замечается, так как после него идет титрование слабой кислоты и поэтому сглаживается резкость скачка, который наблюдается при титровании сильной кислоты в отсутствие слабой. При титровании такой смеси в конце титрования сильной кислоты наблюдается только небольшой перегиб кривой рН, который соответствует концу титрования сильной кислоты и началу титрования слабой. Такой же ход кривой рН наблюдается для случая титрования смеси слабого и сильного оснований сильной кислотой.

## ТЕМА 6. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Под кондуктометрическим титрованием понимают такой метод количественного электрообъемного анализа, при котором точку эквивалентности определяют по электропроводности раствора.

Такой метод титрования позволяют довольно точно определить малые концентрации вещества, так как именно для них электропроводность сильно зависит от концентрации.

Электропроводность – величина, обратная сопротивлению – пропорциональна общей концентрации катионов и анионов, их валентности и их подвижности.

Подвижность иона зависит главным образом от его размера (от диаметра гидратированного иона) и от вязкости растворителя. Для большинства ионов подвижности мало различаются и в водных растворах равны около 50; от этой величины значительно отличаются подвижность ионов  $\text{OH}^-$  – 180 и  $\text{H}^+$  – 320.

Изменение электропроводности раствора при его титровании происходит как за счет изменения концентрации ионов, так и за счет замены ионов, имеющих одну подвижность, ионами с другой подвижностью.

Таким способом можно титровать щелочь кислотой (например, NaOH соляной кислотой)



При этой реакции ион гидроксила связывается ионом водорода в практически недиссоциированную воду. Едкий натр, кроме катионов  $\text{Na}^+$ , остающихся при реакции неизменными, содержит подвижные ионы гидроксила.

Гидроксильные ионы при прибавлении соляной кислоты постепенно исчезают, соединяясь с водородными катионами, и замещаются медленно передвигающимися анионами  $\text{Cl}^-$ , вследствие чего электропроводность постепенно уменьшается. Как только количества щелочи и кислоты станут эквивалентными, прибавляемая в дальнейшем кислота перестанет нейтрализоваться, и быстро движущиеся катионы водорода, увеличиваясь в концентрации, будут увеличивать электропроводность. В нейтральной точке, поэтому величина электропроводности имеет минимум, следовательно, последний как раз и показывает конец титрования.

Если титруется малодиссоциированное соединение, то электропроводность раствора возрастает с самого начала. Обычно изменения электропроводности выражаются двумя прямыми, пересекающимися в точке эквивалентности.

При кондуктометрическом титровании точка эквивалентности определяется обычно с точностью в 0,5 – 1 %.

Изменение температуры сильно влияет на электропроводность (25% на  $1^\circ$ ), поэтому во время титрования необходимо поддерживать постоянную температуру.

Для выполнения кондуктометрического титрования раствора едкого натра соляной кислотой в сосуд отмеривают (пипеткой или бюреткой) определенное количество титруемой щелочи и доливают воды настолько, чтобы электрод был полностью погружен в раствор. Затем, пустив в ход мешалку, передвигают подвижной контакт к середине и вводят в реостат R такое сопротивление, которое дало бы минимум тока. Более точно минимум тока достигается передвижением контакта по мостику. Деление мостика, соответствующее минимуму тока, записывают. Затем приливают из бюретки 1 мл кислоты. Тот час же замечается усиление тока, и тогда опять с помощью

подвижного контакта добиваются нового минимума тока и вновь записывают показания мостика. Так поступают и дальше. Сперва после каждой добавленной порции кислоты для достижения минимума тока приходится передвигать подвижной контакт все время в одну сторону, например, вправо, затем около точки эквивалентности после прибавки кислоты направление передвижения контакта приходится менять в обратную сторону. После изменения направления передвижения контакта достаточно для проверки прибавить только несколько миллилитров кислоты и опыт можно закончить.

При опыте необходимо, чтобы электроды были хорошо укреплены и температура, по возможности, держалась бы постоянной.

Результаты измерений затем наносят на график. При этом на ось абсцисс наносят миллилитры  $\text{HCl}$ , а на ось ординат – электропро-

водность раствора  $\frac{1}{X}$ . Соединив точки, получают две кривые, пересекающиеся в

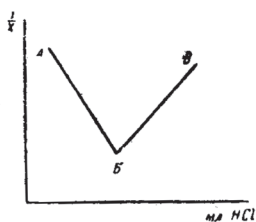


Рис. 20.3. Кривая кондуктометрического титрования едкого натра соляной кислотой.

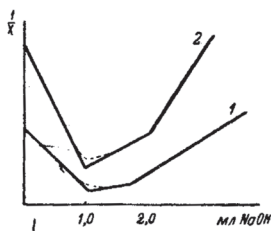


Рис. 20.4. Кривые кондуктометрического титрования соляной и уксусной кислот в смеси.

1– 0,02 н  $\text{HCl}$  + 0,02 н  $\text{CH}_3\text{COOH}$  титруется 0,6 н  $\text{NaOH}$ ; 2– 0,1 н  $\text{HCl}$  + 0,1 н  $\text{CH}_3\text{COOH}$  титруется 1,0 н  $\text{NaOH}$ .

одной точке. Если из точки пересечения этих кривых опустить перпендикуляр на ось абсцисс, то получается число миллилитров  $\text{HCl}$  соответствующее точке эквивалентности титрования взятого количества  $\text{NaOH}$ . При кондуктометрическом титровании смеси кислот, например,  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , кривая имеет вид трех пересекающихся прямых линий с двумя точками пересечения.

## ТЕМА 7. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

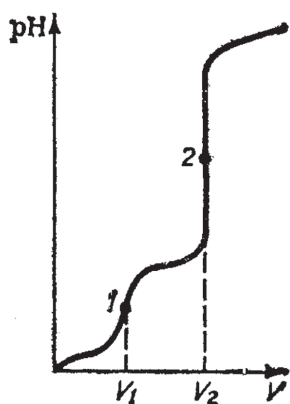
**Пример 1.** По нижеприведенным данным потенциометрического титрования 25,0 см<sup>3</sup> раствора, содержащего уксусную и соляную кислоты, 0,2 н раствором NaOH, определите концентрации указанных кислот в исследуемом растворе:

$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
рН раствора	1,1	1,5	1,7	1,9	2,0	2,2	2,9	4,0

$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0
рН раствора	4,4	4,5	4,6	4,7	4,8	5,0	8,5

$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0
рН раствора	12,1	12,3	12,5	12,6	12,7	12,9

**РЕШЕНИЕ:** По данным задачи строим график зависимости рН исследуемого раствора от объема введенного в него раствора. На полученном графике (кривая потенциометрического титрования) отмечаем две точки максимального роста рН раствора (точки перегиба): точка 1 соответствует концу титрования HCl ( $V_1 = 6,4 \text{ см}^3$ ), а точка 2 – концу титрования  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $V_2 = 14,0 \text{ см}^3$ ).



Отсюда следует, что на нейтрализацию HCl во взятой пробе расходуется  $V_1 = 6,4 \text{ см}^3$  рабочего раствора, а на нейтрализацию  $\text{CH}_3\text{COOH}$  расходуется  $\Delta V = V_2 - V_1 = 14,0 - 6,4 = 7,6 \text{ см}^3$ . Исходя из этого:

$$C_{\text{HCl}} = V_1 C_{\text{NaOH}} / V_{\text{пр}} = (6,4 \cdot 0,2) / 25,0 = 0,051 \text{ н. и}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Delta V C_{\text{NaOH}} / V_{\text{пр}} = (7,6 \cdot 0,2) / 25,0 = 0,061 \text{ н.}$$

Здесь  $C_{\text{NaOH}}$  – концентрация рабочего раствора;  $V_{\text{пр}}$  – объем пробы, исследуемого раствора, взятой для титрования (в см<sup>3</sup>).

Ответ: 0,051 н.; 0,06 н.

Пример 2. 25 см<sup>3</sup> нитрующей смеси разбавили водой, доведя объем раствора до 500 см<sup>3</sup>, и 10 см<sup>3</sup> подготовленного раствора оттитровали кондуктометрическим раствором КОН (1,072 н). По нижеприведенным результатам этого титрования рассчитайте содержание HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в нитрующей смеси (плотность нитрующей смеси принять равной 1330 кг/м<sup>3</sup>):

V <sub>кон</sub> , см <sup>3</sup>	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
R, Ом	346,0	414,9	507,6	657,9	714,3	690,0	671,4	490,2	427,4

РЕШЕНИЕ: Пересчитаем результаты титрования из единиц электрического сопротивления (Ом) в единицы электрической проводимости (См):  $G = 1/R$ :

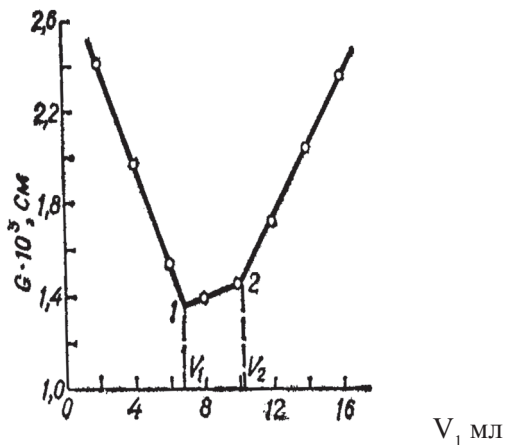
V <sub>кон</sub> , см <sup>3</sup>	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
G · 10 <sup>3</sup> , См	2,85	2,41	1,97	1,52	1,40	1,40	1,75	2,04	2,64

По полученным данным построим в координатах V – G график кондуктометрического титрования. На графике отметим две точки излома: точка 1 соответствует концу титрования суммы HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до первой ступени диссоциации ( $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$ ) = 6,8 см<sup>3</sup>, а точка 2 – концу титрования H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> после второй ступени диссоциации

( $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$ ) (V<sub>2</sub> = 10,3 см<sup>3</sup>). Отсюда следует, что на нейтрализацию продукта одной ступени диссоциации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> расходуются V'(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = V<sub>2</sub> – V<sub>1</sub> = 10,3 – 6,8 = 3,5 см<sup>3</sup> рабочего раствора. Тогда расход рабочего раствора на полную нейтрализацию H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> равен:

$V''(H_2SO_4) = 2 V'(H_2SO_4) = 2 \cdot 3,5 = 7,0 \text{ см}^3$ , а на нейтрализацию HNO<sub>3</sub>:

$V(HNO_3) = V_2 - V''(H_2SO_4) = 10,3 - 7,0 = 3,3 \text{ см}^3$ . По полученным данным рассчитаем концентрации C'(HNO<sub>3</sub>) и C'(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) азотной и серной кислот во взятом для титрования (подготовленном) растворе:



$$C(\text{HNO}_3) = C_p V(\text{HNO}_3) / V = 1,072 \cdot 3,3/10 = 0,354 \text{ M};$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_p V'(\text{H}_2\text{SO}_4) / V_{\text{пр}} = 1,072 \cdot 3,5/10 = 0,365 \text{ M};$$

Здесь  $C_p$  – концентрация рабочего раствора [KOH (1,072 M)];

$V_{\text{пр}}$  – объем пробы раствора, подготовленного к титрованию (разбавленного).

При подготовке нитрующей смеси к титрованию ее разбавили в  $500/25 = 20$  раз. Следовательно, в исходной нитрующей смеси (до разбавления) концентрации кислот были в 20 раз больше, т.е. равнялись:

азотной кислоты –  $C^0(\text{HNO}_3) = 0,354 \cdot 20 = 7,08 \text{ M}$  (7080 моль/ $\text{м}^3$ );

серной кислоты –  $C^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,365 \cdot 20 = 7,30 \text{ M}$  (7300 моль/ $\text{м}^3$ );

Отсюда следует, что в  $1 \text{ м}^3$  исследуемой нитрующей смеси содержится:

азотной кислоты –  $m(\text{HNO}_3) = C^0(\text{HNO}_3) M(\text{HNO}_3) = 7080 \cdot 0,063 = 446 \text{ кг}$ ;

серной кислоты –  $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C^0(\text{H}_2\text{SO}_4) M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 7300 \cdot 0,098 = 715 \text{ кг}$ .

Здесь  $M(\text{HNO}_3)$  и  $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$  – молярные массы азотной и серной кислот, в кг/моль.

По условиям задачи ( $\rho = 1330 \text{ кг/м}^3$ ) масса  $1 \text{ м}^3$  нитрующей смеси равна 1330 кг. Следовательно, содержание кислот в ней будет составлять, в % (масс):

азотной кислоты –  $446 \cdot 100/1330 = 33,53$ ;

серной кислоты –  $715 \cdot 100/1330 = 53,76$ .

Ответ: 33,53%; 53,76 %.

## 8. ЗАДАЧИ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

### Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование

1. При кондуктометрическом титровании 25 мл раствора пепсина 0,1 н раствором гидроксида калия были получены следующие результаты:

Объем 0,1 н раствора КОН, мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	3,2	2,56	1,58	1,61	2,38	2,96

Определить концентрацию пепсина в моль/л.

2. Таблетки ацидин-пепсина при введении в желудок легко гидролизуются, выделяя свободную соляную кислоту. При кондуктометрическом титровании 25 мл раствора, полученного при гидролизе 0,25 н раствором гидроксида калия были получены следующие результаты:

Объем 0,25 н раствора КОН, мл	3,2	6,1	9,2	15,4	20,1	23,4
Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	3,25	2,55	1,55	1,64	2,40	2,96

Определить концентрацию соляной кислоты в моль/л.

3. При определении свободной кислоты в препарате «Эквин» получены следующие результаты кондуктометрического титрования:

Объем 0,25 н раствора КОН, мл	4,0	6,9	11,0	16,0	19,2	14,0
Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	2,75	2,25	1,60	1,35	1,90	2,90

Определить концентрацию в моль/л свободной кислоты, если на титрование взято 25 мл раствора указанного препарата.

4. При кондуктометрическом титровании 25 мл раствора препарата «Пепсил» 0,15 н раствором NaOH получены следующие данные:

Объем 0,15 н раствора NaOH, мл	0	2,0	4,5	6,25	8,5	10,0
Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	8,72	5,80	2,15	2,90	4,45	5,52

Определить концентрацию свободной кислоты в моль/л.

5. При приеме внутрь препарат «Бетацид» гидролизуетсся с выделением свободной соляной кислоты. При анализе препарата концентрация кислоты

определяется кондуктометрическим титрованием. При титровании 50 мл раствора препарата раствором 0,5 н гидроксида калия получены следующие данные:

Объем 0,5 н раствора КОН, мл	3,0	6,4	9,0	17,0	20,5	25,0
Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	3,65	2,75	2,05	1,70	2,56	3,65

Вычислить концентрацию соляной кислоты в моль/л.

6. При кондуктометрическом титровании 35 мл раствора пепсина 0,15 н раствором гидроксида калия были получены следующие результаты:

Объем 0,1 н раствора КОН, мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	3,2	2,56	1,58	1,61	2,38	2,96

Определить концентрацию пепсина в моль/л.

7. 10 см<sup>3</sup> пробы рассола разбавили дистиллированной водой, доведя объем до 500 см<sup>3</sup>. Затем 15 см<sup>3</sup> приготовленного раствора оттитровали кондуктометрически раствором AgNO<sub>3</sub> (0,189 н.). По нижеприведенным результатам титрования рассчитайте массовую концентрацию NaCl в испытуемом рассоле:

VAgNO <sub>3</sub> , см <sup>3</sup>	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
R, Ом	885,0	885,0	885,0	885,0	793,6	617,3	485,4	404,9	346,0

8. Для определения содержания серебра, навеску сплава массой 1,745 · 10<sup>-3</sup> кг растворили в азотной кислоте и объем полученного раствора довели дистиллированной водой до 200 см<sup>3</sup>. Затем 10 см<sup>3</sup> приготовленного раствора оттитровали кондуктометрически раствором NH<sub>4</sub>CNS (0,934 н.). По нижеприведенным результатам титрования рассчитайте содержание серебра в сплаве, в % (масс.).

VNH <sub>4</sub> CNS, см <sup>3</sup>	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
R, Ом	806,5	806,5	806,5	793,6	645,2	640,5	469,5	411,5

9. 20 см<sup>3</sup> отработанной нитрующей смеси производства нитробензола разбавили дистиллированной водой, доведя объем раствора до 500 см<sup>3</sup>. Затем 10 см<sup>3</sup> приготовленного раствора оттитровали кондуктометрически раствором NaOH (1,12 н.). По нижеприведенным результатам титрования рассчитайте содержание HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в исследуемой смеси, в % (масс.); плотность исследуемой смеси принять равной 1635 кг/м<sup>3</sup>:

V <sub>NaOH</sub> , см <sup>3</sup>	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
R, Ом	366,3	409,8	565,0	769,2	793,5	757,6	724,6	689,7	662,2	581,4

**10.** 20 см<sup>3</sup> раствора электролитической щелочи, полученного при электролизе водного раствора NaCl на твердом катоде, разбавили дистиллированной водой, доведя объем до 1000 см<sup>3</sup>. Затем 10 см<sup>3</sup> приготовленного раствора оттитровали кондуктометрически раствором HCl (0,107 н.). По нижеприведенным результатам титрования рассчитайте массовую концентрацию исследуемого раствора:

V <sub>нсп</sub> , см <sup>3</sup>	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
R, Ом	243,3	303,9	404,9	606,1	507,6	425,5	322,6	273,2

**11.** Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество Объем пробы 10 мл.

Объем рабочего раствора, мл:	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Показания прибора, pH:	13,0	12,9	12,8	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2
мл	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0
pH	12,1	12,0	11,7	2,5	2,1	1,9	1,8	1,7	1,6

**12.** Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество Объем пробы 25 мл.

Объем рабочего раствора, мл:	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Показания прибора, pH:	11,4	10,7	10,0	9,7	9,4	9,2	9,0	8,8	8,6
мл	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0
pH	8,1	4,7	2,3	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3

**13.** Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество Объем пробы 20 мл.

Объем рабочего раствора, мл:	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Показания прибора, pH:	13,0	12,7	12,6	12,4	12,3	12,0	10,0	7,5	7,3
мл	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0
pH	7,1	7,0	6,9	6,7	6,5	5,9	2,4	1,9	1,7

**14.** Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество Объем пробы 15 мл.

Объём рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0  
 Показания прибора, pH: 13,0 12,9 12,7 12,5 12,4 12,3 12,1 11,9 11,5  
 мл 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0  
 pH 10,0 9,0 8,5 8,2 7,9 5,0 2,2 1,9 1,8 1,7 1,5 1,4

**15.** Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 20 мл.  
 Объём рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0  
 Показания прибора, pH: 13,0 12,9 12,8 12,7 12,6 12,5 12,4 12,3 12,2  
 мл 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0  
 pH 12,1 12,0 11,7 2,5 2,1 1,9 1,8 1,7 1,6 1,5 1,4 1,3

**16.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором KOH, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 10 мл.  
 Объём рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0  
 Показания прибора, pH: 1,0 1,1 1,3 1,4 1,5 1,6 1,8 1,9 2,0 2,3  
 мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0  
 pH 11,6 12,0 12,1 12,2 12,4 12,5 12,6 12,7 12,9 13,0 13,1

**17.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором KOH, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 10 мл.  
 Объём рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0  
 Показания прибора, pH: 1,0 1,1 1,3 1,5 1,8 3,0 4,4 4,6 4,7 4,9  
 мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0  
 pH 5,1 5,2 5,5 6,0 11,4 11,8 12,0 12,1 12,3 12,4 12,6

**18.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором KOH, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 25 мл.  
 Объём рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0  
 Показания прибора, pH: 3,0 3,4 3,7 4,2 4,3 4,5 4,6 4,7 4,9 5,1  
 мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0  
 pH 5,3 5,7 9,0 11,8 12,0 12,1 12,2 12,4 12,5 12,7 12,8

**19.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором КОН, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 20 мл.

Объем рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0

Показания прибора, рН: 1,0 1,1 1,3 1,4 1,5 1,6 1,8 1,9 2,0 2,3

мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0

рН 11,6 12,0 12,1 12,2 12,4 12,5 12,6 12,7 12,9 13,0 13,1

**20.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором КОН, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 25 мл.

Объем рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0

Показания прибора, рН: 1,0 1,1 1,3 1,5 1,8 3,0 4,4 4,6 4,7 4,9

мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0

рН 5,1 5,2 5,5 6,0 11,4 11,8 12,0 12,1 12,3 12,4 12,6

**21.** При кондуктометрическом титровании 50 мл раствора пепсина 0,2 н раствором гидроксида калия были получены следующие результаты:

Объем 0,2 н раствора 3,2 6,0 9,2 15,6 20,0 23,5

КОН, мл

Удельная электропроводность, 3,2 2,56 1,58 1,61 2,38 2,96

$\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$

Определить концентрацию пепсина в моль/л.

**22.** Таблетки ацидин-пепсина при введении в желудок легко гидролизуются, выделяя свободную соляную кислоту. При кондуктометрическом титровании 50 мл раствора, полученного при гидролизе 0,5 н раствором гидроксида калия были получены следующие результаты:

Объем 0,5 н раствора 3,2 6,1 9,2 15,4 20,1 23,4

КОН, мл

Удельная электропроводность, 3,25 2,55 1,55 1,64 2,40 2,96

$\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$

Определить концентрацию соляной кислоты в моль/л.

**23.** При определении свободной кислоты в препарате «Эквин» получены следующие результаты кондуктометрического титрования:

Объем 0,5 н раствора КОН, мл	4,0	6,9	11,0	16,0	19,2	14,0
Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	2,75	2,25	1,60	1,35	1,90	2,90

Определить концентрацию в моль/л свободной кислоты, если на титрование взято 50 мл раствора указанного препарата.

**24.** При кондуктометрическом титровании 50 мл раствора препарата «Пепсил» 0,25 н раствором NaOH получены следующие данные:

Объем 0,25 н раствора NaOH, мл	0	2,0	4,5	6,25	8,5	10,0
Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	8,72	5,80	2,15	2,90	4,45	5,52

Определить концентрацию свободной кислоты в моль/л.

**25.** При приеме внутрь препарат «Бетацид» гидролизуеться с выделением свободной соляной кислоты. При анализе препарата концентрация кислоты определяется кондуктометрическим титрованием. При титровании 25 мл раствора препарата раствором 0,25 н гидроксида калия получены следующие данные:

Объем 0,25 н раствора КОН, мл	3,0	6,4	9,0	17,0	20,5	25,0
Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	3,65	2,75	2,05	1,70	2,56	3,65

Вычислить концентрацию соляной кислоты в моль/л.

**26.** При кондуктометрическом титровании 45 мл раствора пепсина 0,25 н раствором гидроксида калия были получены следующие результаты:

Объем 0,25 н раствора КОН, мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	3,2	2,56	1,58	1,61	2,38	2,96

Определить концентрацию пепсина в моль/л.

**27.** 20 см<sup>3</sup> пробы рассола разбавили дистиллированной водой, доведя объем до 500 см<sup>3</sup>. Затем 25 см<sup>3</sup> приготовленного раствора оттитровали кондуктометрически раствором AgNO<sub>3</sub> (0,189 н.). По нижеприведенным результатам титрования рассчитайте массовую концентрацию NaCl в испытуемом рассоле:

VAgNO <sub>3</sub> , см <sup>3</sup>	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
R, Ом	885,0	885,0	885,0	885,0	793,6	617,3	485,4	404,9	346,0

**28.** Для определения содержания серебра, навеску сплава массой 2,745  $10^{-3}$  кг растворили в азотной кислоте и объем полученного раствора довели дистиллированной водой до 300  $\text{см}^3$ . Затем 20  $\text{см}^3$  приготовленного раствора оттитровывали кондуктометрически раствором  $\text{NH}_4\text{CNS}$  (0,934 н.). По нижеприведенным результатам титрования рассчитайте содержание серебра в сплаве, в % (масс.).

$\text{V}_{\text{NH}_4\text{CNS}}, \text{см}^3$	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
R, Ом	806,5	806,5	806,5	793,6	645,2	640,5	469,5	411,5

**29.** 30  $\text{см}^3$  отработанной нитрующей смеси производства нитробензола разбавили дистиллированной водой, доведя объем раствора до 500  $\text{см}^3$ . Затем 20  $\text{см}^3$  приготовленного раствора оттитровывали кондуктометрически раствором  $\text{NaOH}$  (1,12 н.). По нижеприведенным результатам титрования рассчитайте содержание  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в исследуемой смеси, в % (масс.); плотность исследуемой смеси принять равной 1635  $\text{кг}/\text{м}^3$ :

$\text{V}_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
R, Ом	366,3	409,8	565,0	769,2	793,5	757,6	724,6	689,7	662,2	581,4

**30.** 20  $\text{см}^3$  раствора электролитической щелочи, полученного при электролизе водного раствора  $\text{NaCl}$  на твердом катоде, разбавили дистиллированной водой, доведя объем до 1000  $\text{см}^3$ . Затем 10  $\text{см}^3$  приготовленного раствора оттитровывали кондуктометрически раствором  $\text{HCl}$  (0,107 н.). По нижеприведенным результатам титрования рассчитайте массовую концентрацию исследуемого раствора:

$\text{V}_{\text{HCl}}, \text{см}^3$	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
R, Ом	243,3	303,9	404,9	606,1	507,6	425,5	322,6	273,2

**31.** Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором  $\text{HCl}$ , 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 10 мл.

Объем рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0

Показания прибора, pH: 13,0 12,9 12,8 12,7 12,6 12,5 12,4 12,3 12,2

мл 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0

pH 12,1 12,0 11,7 2,5 2,1 1,9 1,8 1,7 1,6 1,5 1,4 1,3

**32.** Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором  $\text{HCl}$ , 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 25 мл.

Объём рабочего раствора, мл:	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Показания прибора, pH:	11,4	10,7	10,0	9,7	9,4	9,2	9,0	8,8	8,6
мл	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0
pH	8,1	4,7	2,3	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3

**33.** Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 20 мл.

Объём рабочего раствора, мл:	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Показания прибора, pH:	13,0	12,7	12,6	12,4	12,3	12,0	10,0	7,5	7,3
мл	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0
pH	7,1	7,0	6,9	6,7	6,5	5,9	2,4	1,9	1,7

**34.** Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 15 мл.

Объём рабочего раствора, мл:	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Показания прибора, pH:	13,0	12,9	12,7	12,5	12,4	12,3	12,1	11,9	11,5
мл	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0
pH	10,0	9,0	8,5	8,2	7,9	5,0	2,2	1,9	1,8

**35.** Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 20 мл.

Объём рабочего раствора, мл:	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Показания прибора, pH:	13,0	12,9	12,8	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2
мл	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0
pH	12,1	12,0	11,7	2,5	2,1	1,9	1,8	1,7	1,6

**36.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором КОН, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 10 мл.

Объём рабочего раствора, мл:	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Показания прибора, pH:	1,0	1,1	1,3	1,4	1,5	1,6	1,8	1,9	2,0
мл	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0
pH	11,6	12,0	12,1	12,2	12,4	12,5	12,6	12,7	12,9

**37.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором КОН, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 10 мл.

Объем рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0

Показания прибора, pH: 1,0 1,1 1,3 1,5 1,8 3,0 4,4 4,6 4,7 4,9

мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0

pH 5,1 5,2 5,5 6,0 11,4 11,8 12,0 12,1 12,3 12,4 12,6

**38.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором КОН, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 25 мл.

Объем рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0

Показания прибора, pH: 3,0 3,4 3,7 4,2 4,3 4,5 4,6 4,7 4,9 5,1

мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0

pH 5,3 5,7 9,0 11,8 12,0 12,1 12,2 12,4 12,5 12,7 12,8

**39.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором КОН, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 20 мл.

Объем рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0

Показания прибора, pH: 1,0 1,1 1,3 1,4 1,5 1,6 1,8 1,9 2,0 2,3

мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0

pH 11,6 12,0 12,1 12,2 12,4 12,5 12,6 12,7 12,9 13,0 13,1

**40.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором КОН, 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 25 мл.

Объем рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0

Показания прибора, pH: 1,0 1,1 1,3 1,5 1,8 3,0 4,4 4,6 4,7 4,9

мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0

pH 5,1 5,2 5,5 6,0 11,4 11,8 12,0 12,1 12,3 12,4 12,6

**41.** Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,2 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 20 мл.

Объём рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0  
 Показания прибора, pH: 13,0 12,9 12,8 12,7 12,6 12,5 12,4 12,3 12,2  
 мл 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0  
 pH 12,1 12,0 11,7 2,5 2,1 1,9 1,8 1,7 1,6 1,5 1,4 1,3

42. Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,2 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 35 мл.

Объём рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0  
 Показания прибора, pH: 11,4 10,7 10,0 9,7 9,4 9,2 9,0 8,8 8,6  
 мл 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0  
 pH 8,1 4,7 2,3 1,9 1,8 1,6 1,5 1,4 1,3 1,3 1,2 1,1

43. Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,2 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 40 мл.

Объём рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0  
 Показания прибора, pH: 13,0 12,7 12,6 12,4 12,3 12,0 10,0 7,5 7,3  
 мл 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0  
 pH 7,1 7,0 6,9 6,7 6,5 5,9 2,4 1,9 1,7 1,6 1,5 1,4

44. Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,2 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 45 мл.

Объём рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0  
 Показания прибора, pH: 13,0 12,9 12,7 12,5 12,4 12,3 12,1 11,9 11,5  
 мл 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0  
 pH 10,0 9,0 8,5 8,2 7,9 5,0 2,2 1,9 1,8 1,7 1,5 1,4

45. Проводилось потенциометрическое титрование щелочного раствора раствором HCl, 0,3 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 50 мл.

Объём рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0  
 Показания прибора, pH: 13,0 12,9 12,8 12,7 12,6 12,5 12,4 12,3 12,2  
 мл 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0  
 pH 12,1 12,0 11,7 2,5 2,1 1,9 1,8 1,7 1,6 1,5 1,4 1,3

**46.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором КОН, 0,3 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 30 мл.

Объем рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0

Показания прибора, pH: 1,0 1,1 1,3 1,4 1,5 1,6 1,8 1,9 2,0 2,3

мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0

pH 11,6 12,0 12,1 12,2 12,4 12,5 12,6 12,7 12,9 13,0 13,1

**47** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором КОН, 0,2 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 40 мл.

Объем рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0

Показания прибора, pH: 1,0 1,1 1,3 1,5 1,8 3,0 4,4 4,6 4,7 4,9

мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0

pH 5,1 5,2 5,5 6,0 11,4 11,8 12,0 12,1 12,3 12,4 12,6

**48.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором КОН, 0,4 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 65 мл.

Объем рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0

Показания прибора, pH: 3,0 3,4 3,7 4,2 4,3 4,5 4,6 4,7 4,9 5,1

мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0

pH 5,3 5,7 9,0 11,8 12,0 12,1 12,2 12,4 12,5 12,7 12,8

**49.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором КОН, 0,5 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество. Объем пробы 70 мл.

Объем рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0

Показания прибора, pH: 1,0 1,1 1,3 1,4 1,5 1,6 1,8 1,9 2,0 2,3

мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0

pH 11,6 12,0 12,1 12,2 12,4 12,5 12,6 12,7 12,9 13,0 13,1

**50.** Проводилось потенциометрическое титрование кислого раствора раствором КОН, 0,2 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому

или сильному) относится растворенное вещество. Объём пробы 65 мл.  
 Объём рабочего раствора, мл: 0,0 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0  
 Показания прибора, рН: 1,0 1,1 1,3 1,5 1,8 3,0 4,4 4,6 4,7 4,9  
 мл 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 16,0 17,0 18,0 19,0 20,0  
 рН 5,1 5,2 5,5 6,0 11,4 11,8 12,0 12,1 12,3 12,4 12,6

## 9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

### Титриметрическое (объемное титрование).

1. Произведение растворимости.
2. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели.
3. Буферные системы. Состав буферных систем.
4. рН и рОН буферных систем.
5. Влияние разбавления на рН буферных систем.
6. Буферная емкость.
7. Сущность титриметрического анализа. Титр, титрованный раствор, титрант, титрование. Требования к реакциям, применяемым в титриметрии.
8. Основные приемы титрования: прямой, обратный (титрование по остатку), косвенный (титрование по замещению).
9. Потенциометрическое титрование. Кривые титрования. Изменение величины рН при нейтрализации 0,1М раствора кислоты 0,1М раствором щелочи.
10. Кондуктометрическое титрование. Кривые титрования сильных и слабых электролитов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К.С.Краснов Физическая химия, М., «Вышшая школа», 1982г.
2. В.А.Киреев Краткий курс физической химии, М., «Химия», 1978г.
3. Д.П.Добычин Физическая и коллоидная химия, М., «Просвещение», 1986г.
4. Е.Д.Шукин Коллоидная химия, М., «высшая школа», 2006г.
5. С.С.Воюцкий Курс коллоидной химии, М., «Химия», 1975г.
6. Д.А.Фридрихсберг Курс коллоидной химии, Л., «Химия», 1984г.
7. Б.А.Ахметов Физическая и коллоидная химия Л., «Химия», 1986г.
8. М.И.Гельфман Коллоидная химия, М., «Лань», 2003г.
9. В.В.Еремин Задачи по физической химии, М., «Экзамен», 2005г.
10. К.П.Мищенко Практические работы по физической химии С – П, «Профессия», 2002г.
11. М.И.Гельфман Практикум по физической химии, М., «Лань», 2004г.
12. М.И.Гельфман Практикум по коллоидной химии, М., «Лань», 2005г.
13. В.С.Музыкантов Задачи по химической термодинамике, М., «Химия», 2004г.
14. Б.В. Ахметов. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии, Ленинград, «Химия», 1989.
15. К.С. Понамарева. Сборник задач по физической химии, Москва, «Металлургиздат», 1962.
16. И.А. Маколкин, Б.А. Шмелев. Сборник примеров и задач по физической и коллоидной химии, Росвузиздат, 1963.

Техническое редактирование  
и компьютерная верстка – **А. М. Гапсаламов**

Сдано в набор 17.03.2017. Подписано к печати 27.03.2017.

Формат 60х84 <sup>1/16</sup>. Бумага офсетная.

Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая.

Усл. печ. 5,5 л. Тираж 300 экз. Заказ № 120.

420111, Казань, Дзержинского, 9/1. Тел. 8 917-264-8483.

Отпечатано в редакционно-издательском центре «Школа».

E-mail: ric-school@yandex.ru