**Тема: Метод нейтрализации.**

**Ключевые слова**: метод нейтрализации, рабочие растворы, точка эквивалентности,

кислотно-основное титрование.

 К методу нейтрализации относят все анализы, в основе которых лежит **реакция кислотно-основного взаимодействия**. По этому методу можно, пользуясь титрованным раствором какой-либо сильной кислоты, проводить количественное **определение оснований (ацидиметрия)** или, пользуясь титрованным раствором щелочи, количественно определять **кислоты (алкалиметрия)**. Метод нейтрализации может быть использован для **определения солей,** подвергающихся гидролизу, и проявляющих кислотно-основные свойства.

 При титровании раствора любой кислоты раствором щелочи, концентрация Н+ - ионов постепенно уменьшается, а рН раствора – возрастает. При определенном значении рН достигается **точка эквивалентности** и прибавление щелочи должно быть прекращено. При титровании раствора основания раствором кислоты рН раствора уменьшается. Величина **рН в точке эквивалентности зависит** от природы реагирующих веществ (кислоты и основания) и от их концентраций. Например, титрование сильной кислоты сильной щелочью протекает по схеме:

 НСl + NаОН → NaСl + Н2О.

 В точке эквивалентности в растворе будет только образовавшаяся при реакции соль (NаСl) без избытка кислоты или щелочи. Соли сильных кислот и сильных оснований не подвергаются гидролизу и имеют нейтральную реакцию. Следовательно, в точке эквивалентности в рассматриваемом случае рН равен 7. То же будет, очевидно, и при титровании сильной щелочи сильной кислотой.

 Однако, если сильную кислоту заменить слабой, например, уксусной кислотой, то при титровании происходит следующая реакция:

 СН3СООH + NаОН → СН3СООNa + Н2O.

 В точке эквивалентности в растворе будет присутствовать соль СН3СООNа, гидролиз которой протекает по схеме

 СН3СОО– + H2О СН3СООН + OH–.

 Гидролиз ацетата натрия сопровождается накоплением ионов ОН– и приводит к возникновению щелочной реакции раствора. Следовательно, заканчивать титрование уксусной кислоты нужно не при рН=7, как в случае титрования НСl, а при рН>7.

 При титровании слабых оснований сильными кислотами:

 NH4OH + HCl → NH4Cl + H2O

в точке эквивалентности реакция раствора определяется гидролизом соли по катиону, приводящим к накоплению ионов Н+:

 NH4+ + H2O NH4OH + H+ .

 Следовательно, при титровании слабого основания сильной кислотой рН в точке эквивалентности должен быть меньше 7 (рН<7).

 Итак, в *разных случаях титрование приходится заканчивать при различных значениях рН, зависящих от природы реагирующих между собой кислоты и основания, а также от их концентраций.* Очень важно правильно выбрать рабочий раствор, индикатор и способ титрования.

 **Рабочими растворами (титрантами) в методе нейтрализации** являются растворы сильных кислот (HCl, H2SO4) и/или растворы щелочей (NаОН или КОН). И те, и другие не являются стандартными веществами, поэтому их растворы нельзя приготовить по точной навеске. Рабочий раствор в методе нейтрализации готовят разбавлением концентрированного раствора, объем которого рассчитывается по соотношению: .

 После чего точную концентрацию рабочего раствора устанавливают титрованием стандартных исходных веществ. Для установки титров кислот в качестве **исходных веществ** применяют тетраборат натрия (Na2B4O7·10H2O) или карбонат натрия (Na2CO3). Реакции протекают соответственно по уравнениям:

 Na2B4O7·10H2O + 2HCl → 4H3BO3 + 2NaCl + 5H2O;

*fэкв*(Na2B4O7·10H2O) = ½; *М*(ЭNa2B4O7·10H2O) = *М*(Na2B4O7·10H2O)/2=190,7 г/моль.

 Na2CO3 + 2HCl → 2NaCl + H2CO3;

*fэкв*(Na2CO3) = ½; *М*(ЭNa2CO3) = *М*(Na2CO3)/2 = 53 г/моль.

 Продуктами реакции являются слабые кислоты (H3BO3 и H2CO3), следовательно, в точке эквивалентности в растворе среда кислая, поэтому титрование проводят в присутствии метилоранжа. Точную концентрацию кислоты рассчитывают по соотношениям:

; .

 Для установки титра щелочей используют щавелевую кислоту H2C2O4·2H2O или янтарную кислоту H2C4H4O4, например:

 H2C2O4·2H2O +2NaOH → Na2C2O4· + 4H2O

*fэкв*(H2C2O4·2H2O) = ½; *М*(ЭH2C2O4·2H2O) = *М*(H2C2O4·2H2O)/2 = 63 г/моль.

**Контрольные вопросы**

1. Рабочие растворы метода нейтрализации.

2. Чем определяется рН в точке эквивалентности?

3. Какие вещества применяют в качестве исходных при установке

титров кислот и щелочей?

**Тема: Титриметрический анализ.**

 **Ключевые слова**: титриметрические методы анализа, титрование, титрант (рабочий раствор), точка эквивалентности, растворы приготовленные и установленные, первичный стандарт (исходное вещество), фиксанал (стандарт-титр), индикатор, скачок титрования, конечная точка титрования, индикаторная ошибка.

 Количественные методы анализа, основанные на точном измерении объема реагента точно известной концентрации, израсходованного на реакцию с определяемым веществом, называют **титриметрическими**.

 **Титрование** - процесс постепенного добавления раствора реагента точно известной концентрации (**титранта, рабочего раствора, стандартного раствора**) к определяемому веществу до момента, при котором количество титранта эквивалентно количеству определяемого вещества, то есть до **точки эквивалентности**.

 **Достижение точки эквивалентности** можно определить:

1) с помощью **индикатора** – специального реактива, обладающего способностью изменять свою окраску при изменении концентрации определяемого вещества вблизи точки эквивалентности;

2) **безындикаторным способом** - визуально по резкому изменению какого-либо видимого свойства системы (появление, изменение или исчезновение окраски, образование или растворение осадка);

3) с помощью **инструментальных методов** (наблюдая за изменением оптической плотности, рН, потенциала электрода, силы тока и др.).

 **Выбор индикатора** осуществляют:

а) по методу построения кривых титрования;

б) по методу расчета индикаторной ошибки.

 **Кривая титрования** выражает графическую зависимость изменения какого-либо свойства системы (рН, потенциал и др.) от объема добавленного титранта. При этом на кривой титрования имеются области плавного (до и после точки эквивалентности) и резкого (вблизи точки эквивалентности) изменения свойства системы. Резкое изменение свойства называется **скачком титрования**. Границы скачка устанавливаются с точностью 0,1 % оттитрованности, что соответствует погрешности титриметрического анализа. Момент, при котором заканчивается титрование с выбранным индикатором, называют **конечной точкой титрования**. Даже при правильно выбранном индикаторе теоретически рассчитанная точка эквивалентности не совпадает с практически установленной конечной точкой титрования. Это приводит к возникновению **индикаторной ошибки**.

 В зависимости от способа получения различают *рабочие растворы приготовленные и установленные*.

 Растворы, полученные *по точной навеске* вещества, называют **приготовленными**. Вещество, по точной навеске которого можно непосредственно приготовить рабочий раствор, называют **первичным стандартом** (исходным веществом); к нему предъявляется ряд требований:

1) вещество должно быть химически чистым;

2) состав вещества должен точно соответствовать формуле;

3) вещество должно быть устойчивым при хранении как в твердом виде, так и в растворе;

4) должно быть хорошо растворимо и

5) должно иметь возможно большую молярную массу эквивалента. Кроме того, рабочие растворы могут быть приготовлены из **фиксаналов** (**стандарт-титров**) - запаянных ампул с количеством вещества, необходимым для приготовления 1 л точно 0,1 или 0,01 н. раствора.

 Если вещество не отвечает требованиям к первичному стандарту, то по его навеске готовят раствор с примерно желаемой концентрацией, которую точно устанавливают в процессе титрования раствора с точно известной концентрацией. Такие растворы называют **установленными**. Концентрация этих растворов, как правило, с течением времени меняется, поэтому ее необходимо проверять через определенные промежутки времени (1-3 недели).

 Для титриметрических определений можно использовать реакции раз-личных типов, но все они должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Реакции должны проходить быстро, а состояние равновесия наступать практически мгновенно.

2. Реакции должны протекать до конца и количественно.

3. Реакции должны протекать стехиометрически, посторонние продукты не должны мешать титрованию.

4. Должен иметься способ фиксирования точки эквивалентности.

 Методы титриметрического анализа классифицируют по типу реакций, лежащих в основе определения веществ:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Метод  | Протекающая реакция  | Титрант  |
| Кислотно-основное титрование  | Сопровождается переносом протона  | HCl, H2SO4 NaOH, KOH и др.  |
| Окислительно-восстано-вительное титрование  | Сопровождается переносом электрона и изменением степени окисления  | KMnO4, I2, Na2S2O3, K2Cr2O7 и др.  |
| Осадительное титрование  | Образование малорастворимых электролитов  | AgNO3, Hg2(NO3)2 и др.  |
| Комплексонометрическое титрование  | Образование малодиссоциирующих комплексных соединений  | Комплексоны  |

**Контрольные вопросы**

1. Что такое титрование, титрант, точка эквивалентности?

2. Охарактеризуйте способы фиксирования точки эквивалентности.

3. Чем отличаются приготовленные и установленные рабочие растворы?

4. Что такое первичный стандарт и каковы требования к нему?

5. Перечислите требования к реакциям в титриметрии.

6. Приведите классификацию методов титриметрии.

**Тема урока: Расчеты титров и молярной концентрации эквивалента рабочих растворов.**

 **Эквивалент** – это реальная или условная частица, которая может присоединять или высвобождать один ион водорода в кислотно-основных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях. Единицей количества вещества эквивалента является моль – *n* экв(B).

 **Фактор эквивалентностиfэкв(В)** – число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества В эквивалентна одному иону H+ в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности – безразмерная величина, *f*экв £ 1. Его рассчитывают из формулы кислоты, основания, соли, кристаллогидрата или по стехиометрии указанной реакции.

Для кислоты

.

 Например, *f*экв(HCl) = 1, *f*экв(H2SO4) = 1/2, *f*экв(H3PO4) =1/3. Но если многоосновная кислота в конкретной реакции проявляет себя как одноосновная кислота или двухосновная, то *f*экв ее будет меняться.

 Например,

H3PO4 + NaOH = NaH2PO4 + H2O; *f*экв(H3PO4) =1.

H3PO4 + 2NaOH = Na2HPO4 + 2H2O; *f*экв(H3PO4) =1/2.

H3PO4 + 3NaOH = Na3PO4 + 3H2O; *f*экв(H3PO4) = 1/3.

Для основания

.

Например, *f*экв(NaOH) = 1; *f*экв(Al(OH)3) = 1/3.

Для соли

.

Например,

*f*экв(KBr) = 1;



 **Молярная масса эквивалентов вещества Мэкв(В)**– это масса моля эквивалентов вещества В. Она равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества В:

.

Например: Mэкв(H2SO4) = 98 г/моль ´ 1/2 = 49 г/моль.

 **Молярная концентрация эквивалента Сэкв(В)** или упрощенно
*C*экв – это отношение количества вещества эквивалента *n*экв(В) к объему раствора (*V*) в литрах, т.е. количество вещества эквивалента, находящееся в 1 литре раствора:



Если объем раствора измеряется в миллилитрах, то

.

 Молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента связаны между собой соотношением: *C*В = *C*экв ´ *f*экв(В).

 Старое обозначение *C*экв – N (нормальность). Например, запись: 0,1N означает, что в 1 л раствора содержится 0,1 моль-эквивалентов растворенного вещества.

 **Моляльная концентрация раствора**

 **Моляльная концентрация вещества В** в растворе (символ ***С*М**, единица измерения моль/кг) – это отношение числа молей растворенного компонента к массе растворителя, выраженному в килограммах, т.е. количество вещества, содержащееся в килограмме растворителя:

;

*m*растворителя = *m*р-ра – *m*растворенного в-ва.

 **Титр раствора**

 **Титр раствора вещества В**(символ **Т**, единица г/мл) – это отношение массы вещества к объему раствора, т.е. это масса вещества в граммах, содержащаяся в 1 мл раствора:

.

Все виды концентраций пропорциональны друг другу, следовательно, можно от одного способа выражения концентрации перейти к другому. Так, например:

;

;

.

**Обучающие задачи**

**Задача 1.** Навеску 5,63 г KBr растворили в 150 г воды, плотность полученного раствора r = 1,14 г/мл. Рассчитайте *С*В, *С*экв, Т и *С*% полученного раствора.

*Решение*



**Задача 2.** Определите навеску соли и массу воды, необходимые для приготовления 500 мл 0,85%-го раствора NaCl (r = 1,005 г/мл).

*Решение*

1. Находим массу раствора:

*m*р-ра = 1,005 г/мл × 500 мл = 502,5 г.

2. Определяем массу NaCl, необходимую для приготовления 502,5 г раствора:



3. Находим массу воды, необходимую для приготовления раствора:

*m*воды= 502,5 – 4,27 = 498,23 г.

**Задача 3.** Сколько миллилитров 36%-го HCl c r = 1,18 г/мл нужно взять, чтобы приготовить 200 мл раствора с *С*экв = 0,1 моль/л?

*Решение*

1. Определяем массу чистой HCl в 200 мл раствора:



М экв(HCl) = M (HCl) × *f* экв(HCl) = 36,5 г/моль.

2. Рассчитаем массу 36%-го раствора HCl, который содержит 0,73 г чистой HCl:



3. Определяем объем 36%-го раствора HCl:

.

Отмеряем цилиндром 1,72 мл 36%-го раствора HCl, помещаем в мерную колбу на 200 мл и доливаем до метки водой, закрываем колбу и тщательно перемешиваем раствор. Получаем раствор HCl с концентрацией *С*экв = 0,1 моль/л.

**Задача 4.** Какой объем 35%-го раствора H2SO4 (r = 1,35 г/мл) нужно взять, чтобы приготовить 250 мл раствора с Т = 0,005 г/мл?

*Решение*

1. Определяем массу безводной H2SO4 в 500 мл раствора:

.

2. Рассчитываем объем 35%-го раствора, который содержит 1,25 г безводной H2SO4:

.

**Задача 5**. В техническом KОН содержание основного вещества составляет 92 %. Сколько граммов технического KОН надо взять для приготовления 250 мл раствора с концентрацией *С*экв = 0,1 моль/л?

*Решение*

1. Определяем молярную массу эквивалента KОН:

.

2. Определяем массу KОН в 250 мл раствора, который необходимо приготовить:

.

3. Расчитываем навеску технического KОН, содержащего 8 % примесей:



отсюда

.

Помещают навеску 1,5217 г KOH в мерную колбу на 250 мл, растворяют, доливают водой до метки и перемешивают раствор. Получают раствор KOH с приблизительной концентрацией *C*экв = 0,1 моль/л.

**Вопросы для самоконтроля**

1. Дать определение основным понятиям: эквивалент, фактор эквивалентности.

2. В чем суть основных способов выражения концентраций растворов: массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр, моляльная концентрация раствора.

3. Решите задачу на приготовления раствора заданной концентрации.

Рассчитайте массу соли сульфата меди и объем воды, необходимые для получения 250 мл раствора с молярной концентрацией (*С*B, моль/л) 0,4.