

Министерство образования и науки Республики Калмыкия

**Бюджетное учреждение дополнительного профессионального
образования Республики Калмыкия «Калмыцкий республиканский институт
повышения квалификации работников образования»**

**Подготовка обучающихся к практической части Всероссийской
олимпиаде школьников по химии**

Элиста

2022

Подготовка обучающихся к практической части Всероссийской олимпиаде школьников по химии. Методические рекомендации

Автор - составитель: Настаева Г.Д., старший преподаватель кафедры методики преподавания естественно-математических дисциплин БУ ДПО РК «КРИПКО»

Научный руководитель: Мунчинова Л.Д., к.п.н., ректор БУ ДПО РК «КРИПКО»

Редакционная коллегия: Мушаева Б.Н., проректор по НМР «КРИПКО»; Кегельтиева Б.Ч., ст.методист учебно-методического и информационно-издательского отдела «КРИПКО»

Печатается по решению НМС БУ ДПО РК «КРИПКО»

Данные методические рекомендации содержат теоретический материал по титриметрическому анализу химических веществ. Представленный материал окажет помощь педагогам при подготовке обучающихся к экспериментальной части олимпиады.

Авторский текст сохранен.

Издательство БУ ДПО РК «КРИПКО»

Пояснительная записка

Всероссийская олимпиада школьников на региональном уровне проходит в два этапа: теоретический и практический. Участие обучающихся Республики Калмыкия в последние годы не приносит призовых мест. Низкие результаты в теоретической части, особенно при решении задач по органической химии. Почти нулевые результаты по выполнению экспериментальной части. Анализ работ участников олимпиады школьников за последние пять лет показал, что основные проблемы подготовки школьников к экспериментальной части - это не только несформированность практических навыков по проведению опытов, но и пробелы в теоретической подготовке по качественному и количественному определению химических веществ. В заданиях экспериментального тура в 9 классе, в основном, необходимо провести качественный анализ растворов по анионам или по катионам, описать изменения, происходящие при проведении реакции, провести анализ наблюдаемых явлений и определить вещество. Задания основываются на знаниях качественных реакций, которые изучаются в 8 – 9 классах. И тем не менее, результаты очень низкие. Участники олимпиады, даже проведя практические опыты, не могут проанализировать полученные результаты.

Задания для 10 – 11 классов, кроме качественного анализа неорганических и органических веществ, содержат задания количественного анализа, которые по условию необходимо выполнить с помощью процесса титрования. Вещества, которые необходимо определить, могут быть как неорганическими, так и органическими. Выполнение практического задания невозможно без знания теоретического материала.

Цель данных методических рекомендаций – оказание помощи по устранению пробела в теоретических знаниях по процессу титрования. В содержании рекомендаций даны основные понятия титриметрического анализа, требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе, реактивы, применяемые в титриметрическом анализе, типовые расчеты в титриметрическом анализе.

I. Химические титриметрические методы анализа.

Кислотно-основное титрование.

1. Титриметрический (объемный) анализ. Основные понятия.

Титриметрический, или объемный, анализ – метод количественного анализа, основанный на измерении объема (или массы) реагента Т, затраченного на реакцию с определенным веществом Х. Другими словами, титриметрический анализ – это анализ, основанный на *титровании*.

Титрование – это процесс определения вещества Х постепенным прибавлением небольших количеств вещества Т, при котором каким-нибудь способом обеспечивают обнаружение точки (момента), когда все вещество Х прореагировало. Титрование позволяет найти количество вещества Х по известному количеству вещества Т, с учетом того, что соотношение, в котором реагируют Х и Т, известно из стехиометрии или как-то иначе.

Титрант – раствор, содержащий активный реагент Т, с помощью которого проводят титрование.

Обычно титрование проводят, прибавляя титрант из калиброванной бюретки в колбу для титрования с анализируемым раствором. В эту колбу перед титрованием вносят *аликвотную долю* анализируемого раствора.

Аликвотная доля (аликвота) – это точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа. Часто она отбирается калиброванной пипеткой, и ее объем обычно обозначается символом V_n .

Точка эквивалентности (ТЭ) – такая точка (момент) титрования, в которой количество прибавленного титранта Т эквивалентно количеству титруемого вещества Х. Синонимы ТЭ: *стехиометрическая точка, теоретическая конечная точка*.

Конечная точка титрования (КТТ) – точка (момент) титрования, в которой некоторое свойство раствора (например, его окраска) оказывает заметное (резкое)

изменение. КТТ соответствует более или менее ТЭ, но чаще всего не совпадает с ней.

Индикатор – вещество, которое проявляет видимое изменение в ТЭ или вблизи ее. В идеальном случае индикатор присутствует в достаточно малой концентрации, чтобы в *интервале его перехода* не затрачивалось существенное количество титранта Т. Резкое видимое изменение индикатора (например, его окраска) соответствует КТТ.

Интервал перехода индикатора – область концентрации ионов водорода, металла или других ионов, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, интенсивности окраски, флуоресценции или другого свойства визуального индикатора, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм индикатора. Эту область обычно выражают в виде отрицательного логарифма концентрации (например, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$). Для окислительно-восстановительного индикатора интервал перехода представляет собой соответствующую область окислительно-восстановительного потенциала.

Степень оттитрованности f – отношение объема $V(\text{T})$ добавленного титранта к объему $V(\text{ТЭ})$ титранта, соответствующего ТЭ:

$$f = V(\text{T}) / V(\text{ТЭ}).$$

Другими словами, степень оттитрованности раствора – это отношение количества оттитрованного вещества к его исходному количеству в анализируемом растворе.

Уровень титрования – это порядок (10^{-x}) концентрации используемого раствора титранта, например, 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} и т.д.

Кривая титрования – графическое изображение зависимости изменения концентрации $c(\text{X})$ определяемого вещества X или некоторого связанного с ним свойства системы (раствора) от объема $V(\text{T})$ прибавленного титранта Т. Величина

$c(X)$ в ходе титрования изменяется на несколько порядков, поэтому кривая титрования часто строится в координатах

$$\lg c(X) - V(T).$$

По оси абсцисс откладывают объем прибавляемого титранта $V(T)$ или степень оттитрованности f .

Если по оси ординат откладывать равновесную концентрацию $c(X)$ или интенсивность пропорционального ей свойства, то получают *линейную кривую титрования*.

Если по оси ординат откладывать $\lg c(X)$ или логарифм интенсивности свойства, пропорционального $c(X)$, то получают *логарифмическую (или монологарифмическую) кривую титрования*.

Для более четкого выявления особенностей процесса титрования и в прикладных целях иногда строят *дифференциальные кривые титрования*. Такие кривые титрования обычно используют в физико-химических методах анализа, например, при потенциометрическом титровании.

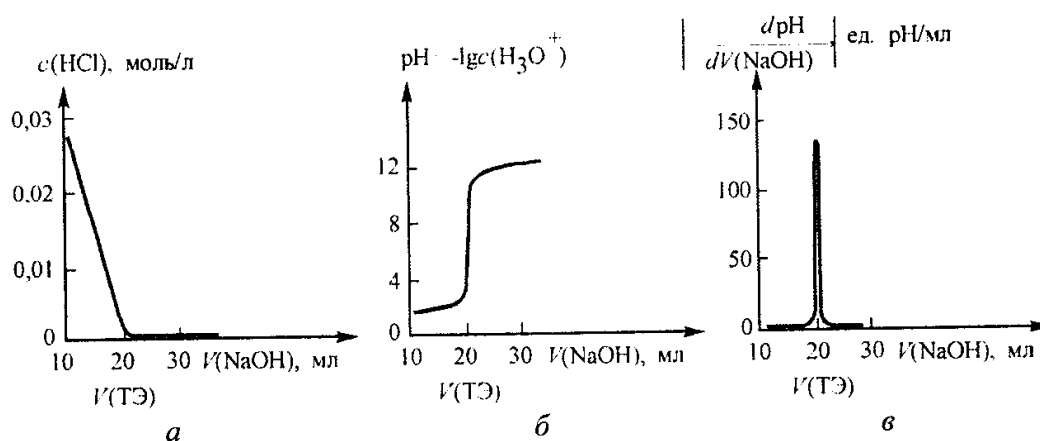


Рис. 1. Различные типы расчетных кривых титрования 20 мл 0,1 моль/л раствора HCl эквимольным раствором NaOH:

а- линейная кривая титрования; *б*- логарифмическая кривая титрования; *в* – дифференциальная кривая титрования.

На линейных кривых титрования изменение концентрации титруемого вещества или титранта в ТЭ проявляется в форме более или менее четкого излома (рис.3.1, *а*). При постепенном прибавлении титранта концентрация титруемого вещества уменьшается, что соответствует левой части графика на рис. 3.1, *а*. В ТЭ титруемое вещество прореагировало с титрантом полностью, концентрация его практически равна нулю и при дальнейшем прибавлении титранта остается такой же – правая часть графика на рис. 3.1, *а* совпадает с осью абсцисс. Однако вследствие большого изменения концентрации (на несколько порядков) вблизи ТЭ очень точное определение самой ТЭ и интервала перехода становится затруднительной. Поэтому при применении визуальных индикаторов линейные кривые титрования используют сравнительно редко.

Изменение концентрации в ТЭ на логарифмических кривых титрования (рис. 3.1, *б*) проявляется (при определенных условиях) четко, в форме скачка. Поэтому логарифмические кривые титрования обычно используют для определения ТЭ и интервала перехода (скачка титрования).

На дифференциальных кривых титрования (рис. 3.1, *в*) положение ТЭ соответствует максимуму кривой и поэтому определяется достаточно надежно.

2. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе

Реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны отвечать следующим основным требованиям.

1). Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению. Побочные реакции должны быть исключены.

2). Реакция должна протекать количественно, т.е. практически до конца. Равновесие в системе должно быть смещено в сторону продуктов реакции. Степень превращения исходных веществ в продукты реакции в ТЭ должна быть не менее 99,90 – 99,99%. Константа равновесия должна быть достаточно большой. Для реакции типа $A+B=C$, в которой участвуют два исходных реагента А и В,

значение константы равновесия K должно быть $K \geq 10^8$, в этих условиях реакция протекает не менее чем на 99,99%. Для реакций с участием большего числа реагентов величина константы равновесия должна быть еще больше.

3). Реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования равновесие устанавливалось практически мгновенно. Иногда для ускорения достижения равновесия растворы нагревают или же вводят в них катализаторы.

4). Реакция должна позволять точно и удобно определять КТТ вблизи ТЭ.

3. Реактивы, применяемые в титриметрическом анализе

Для приготовления растворов с точно известной концентрацией, применяемых в титриметрическом анализе, используют *стандартные вещества* (*установочные вещества*).

Первичное стандартное вещество (первичный стандарт) – вещество высокой чистоты, которое применяется для установления концентрации титранта – для *стандартизации* титранта, в основе чего лежит стехиометричность их взаимодействия, или может быть само использовано для приготовления раствора титранта с точно известной концентрацией.

Вторичное стандартное вещество (вторичный стандарт) – вещество, используемое для стандартизации; содержание активного компонента в нем находят с помощью первичного стандарта.

Первичные стандартные вещества должны удовлетворять ряду требований, важнейшими из которых являются:

- высокая чистота (строгая стехиометричность состава);
- устойчивость на воздухе;
- отсутствие гигроскопической влаги (вещество должно быть негигроскопичным);

-большая молярная масса эквивалента (что уменьшает относительную ошибку взвешивания);

- доступность, отсутствие токсичности.

В качестве первичных стандартов в титриметрическом анализе применяют буру – десятиводный кристаллогидрат тетроборатанатрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, безводный карбонат натрия Na_2CO_3 , бикарбонат калия KHCO_3 , карбонат таллия (I) Tl_2CO_3 , дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, триметоксиметиламин $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$, дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, бромат калия KBrO_3 , йодат калия KIO_3 , хлорид натрия NaCl , двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б) и другие.

Стандартный раствор – раствор, имеющий известную концентрацию активного вещества.

Первичный стандартный раствор – приготовленный из первичного стандартного вещества стандартный раствор, концентрация которого известна по массе этого вещества в определенном объеме (или массе) раствора.

Вторичный стандартный раствор – раствор, концентрация которого установлена стандартизацией или приготовленный по известной массе вторичного стандартного вещества.

Стандартизация – процесс нахождения концентрации активного реагента в растворе (чаще всего путем титрования его стандартным раствором).

4. Типовые расчеты в титриметрическом анализе

4.1. Способы выражения концентраций в титриметрическом анализе

В титриметрическом анализе используют следующие основные способы выражения концентраций растворов.

Молярная концентрация c (А) – количество растворенного вещества А в молях, содержащееся в одном литре раствора:

$$c(A) = n(A)/V(A) = m(A)/M(A)V(A), \quad (1)$$

где $n(A)$ – количество растворенного вещества A , моль;

$V(A)$ – объем раствора, л;

$m(A)$ – масса растворенного вещества A , г;

$M(A)$ – молярная масса растворенного вещества A , г/моль.

Молярная концентрация измеряется в моль/л.

Молярная концентрация эквивалента $c(1/z A)$, или *нормальность* (старое название), – количество растворенного вещества A в молях, соответствующее эквиваленту A , содержащее в одном литре раствора:

$$c(1/z A) = n(1/z A)/V(A) = m(A)/M(1/z A)V(A), \quad (2)$$

где $1/z$ – фактор эквивалентности; рассчитывается для каждого вещества на основании стехиометрии реакции;

$n(1/z A)$ – количество вещества, равное эквиваленту A в растворе, моль;

$M(1/z A)$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества A , г/моль.

Молярная концентрация эквивалента вещества измеряется в моль/л.

Титр $T(A)$ растворенного вещества A – это масса растворенного вещества A , содержащаяся в одном миллилитре раствора:

$$T(A) = m(A)/V(A) = c(1/z A) M(1/z A)/1000, \quad (3)$$

где объем раствора $V(A)$ измеряется в мл.

Титр измеряется в г/мл; в некоторых случаях – в мкг/мл. иногда титр обозначают символом $t(A)$.

Поправочный коэффициент F (или K) – число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации $c(1/z A)_{\text{пр}}$ вещества A в растворе к его заданной (теоретической) концентрации $c(1/z A)_{\text{теор}}$:

$$F = c(1/z A)_{\text{пр}} / c(1/z A)_{\text{теор}} \quad (4)$$

Пусть, например, требуется приготовить раствор с заданной (теоретической) концентрацией 0,1000 моль/л. Практически приготовлен раствор с близкой (но не точно равной 0,1000 моль/л) концентрацией 0,1056 моль/л. Тогда поправочный коэффициент равен

$$F = 0,1056 / 0,1000 = 1,056$$

В дальнейшем при применении приготовленного раствора можно во всех расчетах использовать теоретическую концентрацию, вводя поправочный (для данного раствора) коэффициент, что упрощает проведение расчетов.

Отечественная Государственная Фармокопея рекомендует готовить стандартные растворы с поправочным коэффициентом в пределах 0,98 – 1,02.

5. Классификация методов титриметрического анализа

Наиболее распространенная классификация титриметрических методов основана на различных типах используемых реакций.

1) *Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)* – титрование, основанное на реакции переноса протонов от одной реагирующей частицы к другой в растворе. Различают ацидиметрию и алкалиметрию.

Ацидиметрия (ацидиметрическое титрование) – определение вещества титрованием стандартным раствором кислоты.

Алкалиметрия (алкалиметрическое титрование) – определение веществ титрованием стандартным раствором сильного основания.

2) *Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия)* – титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) к акцептору (окислителю).

3) *Осадительное титрование* – такое титрование, когда титруемое вещество при взаимодействии с титрантом выделяется из раствора в виде осадка.

4) *Комплексиметрическое титрование* – титрование вещества раствором такого соединения, которое образует с титруемым веществом слабодиссоциирующий растворимый комплекс.

Разновидностью комплексиметрического титрования является *комплексометрическое титрование (комплексометрия)* – такое титрование, когда титруемое вещество при взаимодействии с титрантом – раствором комплексонов – образует комплексоны металлов.

6. Методы установления конечной точки титрования (КТТ)

Существуют две группы методов фиксирования КТТ: визуальные и инструментальные.

Визуальные методы. За ходом реакции следят визуально, наблюдая изменение окраски (или другого свойства) специально внесенного индикатора при нейтрализации, окислении-восстановлении, осаждении или комплексообразовании. КТТ устанавливают по резкому изменению видимого свойства системы в присутствии индикатора или без него: появление, изменение, исчезновение окраски, образование или растворение осадка.

В *индикаторных* визуальных методах в титруемый раствор вносят индикатор. В зависимости от специфики титруемого раствора и титранта применяют различные индикаторы: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные, металлохромные, адсорбционные, металлофлуоресцентные, флуоресцентные, хемилюминесцентные, экранирующие, экстракционные.

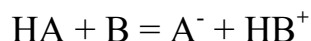
В *безиндикаторных* визуальных методах используют окраску титранта или титруемого вещества. КТТ определяют по появлению окраски титранта или по исчезновению окраски титруемого вещества.

Инструментальные методы. КТТ устанавливают по изменению физико-химических свойств раствора – флуоресценции, оптической плотности,

потенциала, удельной электропроводности, силы тока, радиоактивности и др. Изменение физико-химических свойств фиксируют на различных приборах.

7. Кисотно-основное титрование (метод нейтрализации)

Кисотно-основное титрование – это метод определения кислот, оснований, солей, основанных на реакции взаимодействия между протолитами – кислотой НА и основанием В:



В водных растворах – это реакция нейтрализации



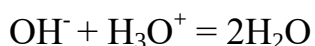
поэтому метод кислото-основного титрования также называют методом нейтрализации.

Титрантами метода являются растворы сильных кислот и оснований: HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH. Эти вещества не соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому концентрацию титрантов устанавливают стандартизацией их растворов. В качестве первичных стандартов чаще всего используют буру Na₂B₄O₇·10H₂O, безводный карбонат натрия Na₂CO₃, дигидрат щавелевой кислоты H₂C₂O₄ и некоторые другие.

Типы кислото-основного титрования

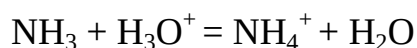
Ацидиметрическое титрование (ацидиметрия) – метод определения сильных и слабых оснований, солей слабых кислот и других соединений, обладающих основными свойствами, путем титрования стандартным раствором сильной кислоты.

При титровании сильных оснований протекает реакция



Среда в ТЭ – нейтральная.

При титровании слабых оснований, например, аммиака,

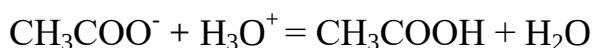


Образуются катионы слабого основания, подвергающиеся гидролизу: NH_4^+



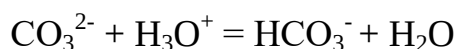
поэтому среда в ТЭ – слабокислая, $\text{pH} < 7$.

При титровании солей слабых одноосновных кислот, например, ацетатов,



В ТЭ в растворе присутствует слабая кислота, вследствие диссоциации которой раствор имеет слабокислую реакцию, $\text{pH} < 7$.

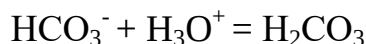
При титровании солей слабых двухосновных кислот, например, карбонатов, после присоединения к аниону кислоты одного протона образуется кислый анион слабой кислоты



подвергающийся гидролизу: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

вследствие чего реакция среды в первой ТЭ – слабощелочная, $\text{pH} > 7$.

При продолжении титрования кислого аниона слабой двухосновной кислоты во второй ТЭ присутствует эта слабая кислота:



вследствие частичной диссоциации которой среда во второй ТЭ – слабокислая, $\text{pH} < 7$.

Таким образом, при ацидиметрическом титровании среда в ТЭ может быть нейтральной, слабощелочной или слабокислой в зависимости от природы титруемого вещества.

Алкалиметрическое титрование (алкалиметрия) – метод определения сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований путем титрования стандартным раствором сильного основания.

При титровании сильных кислот реакция среды в ТЭ – нейтральная.

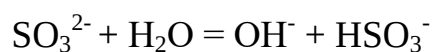
При титровании слабых одноосновных кислот реакция среды в ТЭ слабощелочная вследствие гидролиза образующихся анионов слабой кислоты.

При титровании многоосновных кислот реакция среды в разных ТЭ неодинакова. Так при титровании щелочью двухосновной сернистой кислоты H_2SO_3 с последовательными константами кислотной диссоциации, равными $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ (кислота средней силы) и $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ (слабая кислота), в первой ТЭ присутствует амфолит HSO_3^- , который проявляет как кислотные, так и основные свойства. Основные свойства выражены слабо, так как сернистая кислота – кислота средней силы. В данном случае превалируют кислотные свойства; значение pH в первой ТЭ определяется, как обычно для амфолитов, по формуле

$$\text{pH} = 0,5(\text{p } K_1 + \text{p } K_2) = 0,5(1,85 + 7,20) = 4,53 < 7.$$

Поэтому реакция среды в первой ТЭ – кислая.

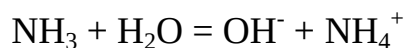
При продолжении титрования во второй ТЭ присутствует анион SO_3^{2-} , который подвергается гидролизу:



Поэтому среда во второй ТЭ - щелочная, $\text{pH} > 7$.

При титровании кислых солей образуются средние анионы соответствующей кислоты, свойства которых определяют значение pH среды в ТЭ. Например, при титровании раствора NaHSO_4 щелочью образуется сульфат-ион SO_4^{2-} , который практически не подвергается гидролизу, поэтому среда в ТЭ – нейтральная.

Соли, содержащие катионы слабых оснований, титруются щелочами с выделением свободного основания. В ТЭ присутствует это основание, поэтому и реакция среды в ТЭ – слабощелочная. Например, при титровании щелочью раствора аммонийной соли образуется слабое основание – аммиак. В ТЭ вследствие диссоциации аммиака как основания



присутствуют гидроксильные группы, поэтому $\text{pH} > 7$.

8. Индикаторы метода кислотно-основного титрования

Индикатор – это вещество, которое проявляет видимое изменение в точке эквивалентности или вблизи ее.

Кислотно-основной индикатор сам является кислотой или основанием и при кислотно-основном титровании изменяет свою окраску в ТЭ или вблизи ее.

При визуальном индикаторном методе фиксации КТТ в кислотно-основном титровании прибавление титранта к титруемому раствору прекращают, когда резко меняется окраска раствора вследствие изменения цвета индикатора, введенного в титруемый раствор.

Требования, предъявляемые к кислотно-основным индикаторам

Индикаторы кислотно-основного титрования должны отвечать следующим основным требованиям.

- 1) Окраска индикатора должна быть интенсивной и различаться в кислой и щелочной среде.
- 2) Изменение окраски должно быть быстрым, четким и обратимым.
- 3) Окраска индикатора должна меняться в узком интервале изменения pH среды.

4) Индикатор должен быть чувствительным и менять свою окраску в присутствии минимального избытка кислоты или щелочи.

5) Индикатор должен быть стабильным, не разлагаться в водном растворе и на воздухе.

Литература

1. Васильева П.Д. Химический эксперимент в проектах школьников: Учебно-методическое пособие / П.Д. Васильева, Э.Ф. Матвеева, Т.В. Хондяева, Н.В. Багрова; под общей редакцией П.Д. Васильевой – Астрахань: Издатель: Сорокин Роман Васильевич, 2015. – 128 с.

2. Травень В.Ф. Практикум по органической химии: учебное пособие / В.Ф. Травень, А.Е. Щекотихин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 592 с.: ил. – (Учебник для высшей школы).

3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Учебник для вузов /Ю.Я. Харитонов. – 4-е изд., стер. – М.: Высшая школа, 2008. – 615 с.: ил.

4. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: Учебник для вузов /Ю.Я. Харитонов. – 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2005. – 559 с.: ил.

