Лист ответа

Задача № _____ C_{NaOH} = _____ ;

Результаты 1-титрования:
Объемы раствора NaOH (мл):

V_1^1 = _____

V_2^1 = _____

_____
V_3^1 =

Среднее V^1 = _____

4 б.

Результаты II-титрования:
Объемы раствора NaOH (мл):

V_1^2 = _____

V_2^2 = _____

_____
V_3^2 = __

_____
Среднее V^2 =

4 б.

Ошибка титрования проверяется по номеру задачи. Если номер задачи не указан, за этот пункт выставляется **0 баллов**. Если ошибка титрования превышает 6%, работа оценивается в **0 баллов.**

1. Напишите уравнения всех химических реакции (**молекулярные и ионные),** протекающие в ходе 1- и 2-го титрования. Укажите факторы эквивалентности всех участников реакции.

1 титрование:
$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$ ***0,5 б***
$H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$ ***0,5 б***
$f_{экв}$ (H_3PO_4)=1
$f_{экв}$ (NaOH)=1

2 титрование:
$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$ ***0,5 б***
$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$ ***0,5 б***
$f_{экв}$ ($H_2PO_4^-$)=1
$f_{экв}$ (NaOH)=1

2 б.

2. Рассчитайте значения pH смеси до титрования (все необходимые концентрации считать, как 0,1 моль/л) (а) и в точках эквивалентностей 1-го (б) и 2-го (в) титрования.

а) До титрования в растворе присутствует **буферная система**, состоящая из ортофосфорной кислоты и её кислой соли: $H_3PO_4/H_2PO_4^-$

$[H^+] = K_{a1}\frac{C_к}{C_c} = 7 * 10^{-3}\frac{0,1}{0,1} = 7*10^{-3}$ *моль/л*

$pH = 2.15$ ***1 б***

б) 1 т.э. – NaH_2PO_4

$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow$ ***NaH_2PO_4*** $+ H_2O$ ***- амфолит***

$[H^+] = \sqrt{K_a' * K_a''} = \sqrt{7 * 10^{-3} * 6 * 10^{-8}} = 2,05*10^{-5}$ моль/л

$pH = 4,7$ ***1 б***

в) 2 т.э. – Na_2HPO_4

$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow \boldsymbol{Na_2HPO_4} + H_2O$ - ***амфолит***

$[H^+] = \sqrt{K_a'' * K_a'''}$=$\sqrt{6 * 10^{-8} * 5 * 10^{-13}}$=1,73*$10^{-10}$ моль/л

$pH = 9.76$ ***1 б***

3. По каким показателям подбирают индикатор для кислотно-основного титрования? Обоснуйте выбор индикаторов метилового оранжевого (pT=4) и тимолфталеина (pT=9.6) для данного титрования.

Индикаторы в кислотно-основном титровании подбирают по показателю титрования pT (pT=p$K_{инд}$) и по интервалу изменения окраски индикатора **ΔpH=(p$K_{инд}$±1).** Индикатор м.о. (pT=4) подходит для первой точки эквивалентности, а тимолфталеин (pT=9,6) - для 2 эквивалентной точкм титрования, т.к. значения pT практически близки к значениям pH в этих точках титрования. (см. п.2.)

2 б

4. Какие требования должны соблюдаться для ступенчатого титрования многоосновных кислот? Можно ли оттитровать фосфорную кислоту в данной смеси по третьей ступени ее диссоциации? (Почему нельзя оттитровать фосфорную кислоту в данной смеси по третьей ступени ее диссоциации?)

Если $\frac{K_1}{K_2}$ не менее 10^4

Например: H_3PO_4

I. $K_1/K_2 = 7 \cdot 10^{-3}/6 \cdot 10^{-8} = 1{,}2 \cdot 10^5$

II. $K_2/K_3 = 6 \cdot 10^{-8}/5 \cdot 10^{-13} = 1{,}2 \cdot 10^5$

III. $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$мала, по 3-й ступени H_3PO_4 в водном растворе оттитровать невозможно: скачок pH в точке эквивалентности практически отсутствует, невозможно подобрать индикатор K_3Ск $\leq 10^{-8}$

1 б

5. Титрант NaOH является вторичным стандартным раствором, почему? Какие вещества можно использовать для его стандартизации? Приведите соответствующие реакции.

Титрант NaOH является *вторичным стандартным раствором*, так как его точную концентрацию нельзя установить по навеске из-за высокой гигроскопичности (поглощает воду) и взаимодействия с CO_2 воздуха. ***0,5 б***

Для стандартизации используют первичные стандарты: гидрофталат калия (KHP), щавелевую кислоту.

Щавелевая кислота: $H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$

Калий водородфталат (KHP): $KHC_8H_4O_4 + NaOH \rightarrow KNaC_8H_4O_4 + H_2O$ **0,5 б**

Принимаются все возможные ответы.

6. Дайте определение буферной ёмкости и запишите её математическое выражение.

Буферная емкость (П) - это число мэкв сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1л буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу. ***1 б***

Буферная емкость системы определяется по отношению к добавляемым кислоте ($П_{кисл.}$) или основанию (щелочи) ($П_{осн.}$) и рассчитывается по формулам:

$П_{осн} = \frac{C_э(B) * V(B)}{\Delta pH * V_{буф}}$;

$П_{кисл.} = \frac{C_э(HA) * V(HA)}{\Delta pH * V_{буф}}$; **1б**

7. 1,0 л буферного раствора, содержит 0,10 моль H_3PO_4 и 0,10 моль NaH_2PO_4.

а) Рассчитайте максимальную буферную ёмкость данной системы.
Буферная емкость максимальна при соотношении компонентов равных единице, при этом $П_{осн}=П_{кисл}$, а pH=pK
(Уравнение выведено через дифференцирование уравнения Гендерсона–Хассельбаха)
$П_{max} = 2.303 * C_{буф} * \frac{1}{4} = 2,303 * 0,2 * \frac{1}{4} = 0,115$ **1 б**

б) К данному буферу добавили 0,02 моль NaOH. Определите, сохранится ли буферное действие системы.

$$n(H_3PO_4) = 0,10 - 0,02 = 0,08 \text{ моль}$$

$$n(H_2PO_4^-) = 0,10 + 0,02 = 0,12 \text{ моль}$$

$pH=2,15 + lg\frac{0.12}{0.08}=2.33$

$П_{кисл.} = \frac{C_{экв}(HA)*V(HA)}{\Delta pH*V_{буф}} = \frac{0.02}{0.18*1}=$***0.11*** ***2 б***

в) К данному буферу добавили 0,12 моль HCl. Определите, сохранится ли буферное действие системы.

$$H_2PO_4^- + H^+ \rightarrow H_3PO_4$$

Но $H_2PO_4^-$ в буфере только 0,10 моль, значит он полностью израсходуется.
После реакции:
$n(H_2PO_4^-) = 0$
$n(H_3PO_4) = 0,10 + 0,10 = 0,20$ *моль*

$$pH = -lg\ 0,02 \approx 1,70$$

Изменение pH:

$$\Delta pH = 2,15 - 1,70 = 0,45$$

При добавлении 0,12 моль HCl буфер разрушается, так как один из компонентов буфера израсходуется полностью. ***2 б***

8. По результатам 1-го и 2-го титровании рассчитайте содержание H_3PO_4 и NaH_2PO_4 (m, грамм) в исходной задаче.

$$\boldsymbol{m_{H_3PO_4} = \frac{C_{NaOH}*V^1_{NaOH}*M_{H_3PO_4}*f_{экв}(H_3PO_4)}{1000}*\frac{V_{м.к.}}{V_{ал}}} \quad \mathbf{f_{экв}}$$

$\boldsymbol{f_{H_3PO_4}}$**=1**

$$\boldsymbol{m_{NaH_2PO_4} = \frac{C_{NaOH}*(V^2_{NaOH}-2V^1_{NaOH})*M_{NaH_2PO_4}*f_{экв}(NaH_2PO_4)}{1000}*\frac{V_{м.к.}}{V_{ал}}}$$

$\boldsymbol{f_{H_2PO_4^-}}$**=1**

Если формула для определения массы полностью правильная – **3 б**
Если формула для определения массы правильная, но эквивалентный фактор указан неверно - **1,5 б**
Если объем титранта указан неверно – **0 б**