

## Задания экспериментального тура

### ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

#### Определение содержания серной и борной кислот в их смеси

**Задание.** Дан раствор смеси серной и борной кислот. Используя метод потенциометрического титрования, определите массы данных кислот в растворе.

#### **Ответьте на следующие вопросы:**

1. При потенциометрическом титровании борной кислоты щелочью к раствору добавляют глицерин. Какую роль он играет?
2. При титровании смеси сильной и слабой кислоты – какая кислота титруется первой и почему?
3. Что такое  $pK_a$  слабой кислоты? Запишите выражение для  $K_a$  слабой одноосновной кислоты в общем виде.
4. Выведите формулу для расчета массы серной кислоты в колбе на 100 мл по данным титрования щелочью.
5. Возможно ли осуществить раздельное определение соляной и серной кислот в смеси путем титрования щелочью в водном растворе? Поясните ответ.

#### **Оборудование:**

1. рН-метр (иономер) «Эконикс-эксперт».
2. Электрод стеклянный комбинированный.
3. Мешалка магнитная.
4. Штатив с лапками для электрода и бюретки.
5. Бюретка на 25 мл.
6. Колба мерная на 100 мл.
7. Воронка полиэтиленовая  $d = 25$  мм.
8. Пипетка на 20 мл.
9. Стакан для титрования на 100 мл.
10. Стакан для сливов на 250 мл.
11. Цилиндр мерный.
12. Промывалка.
13. Груша резиновая.
14. Пинцет.

### **Реактивы:**

1. Гидроксид калия, раствор с концентрацией 0,1 моль/л, приготовленный из стандарт-титра.
2. Глицерин  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ .
3. Буферные растворы для калибровки рН-метра с рН 1,68 и рН 9,18.
4. Вода дистиллированная.
5. Раствор серной и борной кислот в колбе на 100 мл.

### **МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

1. Проведите калибровку рН-метра по двум стандартным буферным растворам (см. руководство по работе с иономером) с рН 9,18 и 1,68.

2. Определение основано на последовательном титровании кислот раствором гидроксида натрия. Борную кислоту нельзя оттитровать непосредственно вследствие малого значения константы диссоциации ( $\text{p}K_a = 9,24$ ). Однако в присутствии глицерина и некоторых других веществ кислотные свойства борной кислоты усиливаются, и ее титрование в водном растворе становится возможным. Благодаря этому свойству борной кислоты удастся провести также дифференцированное титрование ее смеси с какой-либо сильной кислотой. Сначала титруют смесь без добавления какого-либо вещества; при этом оттитровывается лишь одна сильная кислота. После этого добавляют в раствор глицерин и оттитровывают  $\text{H}_3\text{BO}_3$  как одноосновную кислоту.

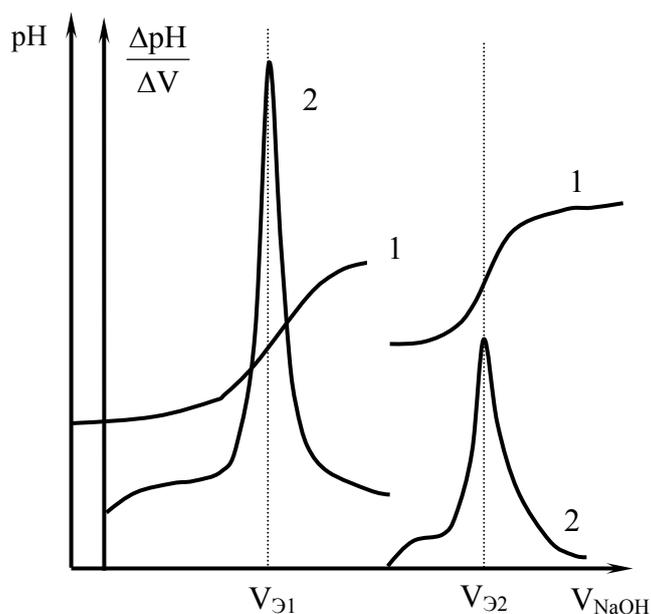
Смесь  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в мерной колбе вместимостью 100 мл доведите до метки дистиллированной водой. Из колбы отберите аликвоту 20 мл в стаканчик для титрования. Стаканчик с раствором установите на магнитную мешалку, поместите в него магнит и отрегулируйте скорость перемешивания. В раствор погрузите комбинированный стеклянный электрод так, чтобы стеклянная мембрана и выходное отверстие хлорсеребряного электрода сравнения находились в растворе (глубина погружения электрода в раствор должна быть не менее 2 см), но не было препятствий для вращения магнита. Заполните бюретку 0,1 М раствором гидроксида калия, не забывая об удалении пузырьков воздуха из носика. Носик бюретки разместите над исследуемым раствором.

3. Проводите ориентировочное титрование смеси 0,1 М раствором  $\text{NaOH}$ , прибавляя его из бюретки порциями по 0,5 мл и записывая величину рН раствора. На основе полученных данных обнаруживают первый скачок рН, отвечающий концу титрования  $\text{HCl}$ . Затем прибавляют в стаканчик для титрования 10 мл глицерина и

продолжают титрование до обнаружения второго, менее резкого скачка, отвечающего концу титрования  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

4. Повторите эксперимент, проведя на этот раз точное титрование раствора смеси кислот. Для этого добавляйте титрант порциями не более 0,5 мл в начале титрования и сократите объем порций титранта до 0,1 мл вблизи скачка pH. После прохождения скачка снова добавляйте титрант по 0,5 мл.

5. На основе экспериментальных данных на миллиметровой бумаге строят две кривых титрования: одну в координатах  $\text{pH} - V(\text{NaOH})$ , другую (дифференциальную) – в координатах  $\Delta\text{pH}/\Delta V - V(\text{NaOH})$ , где  $\Delta\text{pH}$  – изменение pH при добавлении порции титранта объемом  $\Delta V$ .



Вид кривых титрования: 1 - кривая титрования в координатах  $\text{pH} - V(\text{NaOH})$

2 - дифференциальная кривая в координатах  $\Delta\text{pH}/\Delta V - V(\text{NaOH})$ .

Для этого на горизонтальной оси (оси абсцисс) надо отложить объем добавленного титранта  $V$ , а на вертикальной оси (оси ординат) -  $\text{pH}$  раствора (для дифференциальной кривой титрования  $\Delta\text{pH}/\Delta V$ ). При этом рекомендуется использовать следующие масштабы: 1 см по оси абсцисс соответствует 1 мл титранта, 2 см по оси ординат соответствует единице  $\text{pH}$ .

По дифференциальным кривым титрования находят  $V_{э1}$  – объем NaOH, пошедшего на титрование  $H_2SO_4$ , и  $V_{э2}$  – объем NaOH, пошедшего на титрование суммы  $H_2SO_4$  и  $H_3BO_3$ ; разность  $V_{э2} - V_{э1}$  соответствует объему титранта, израсходованному на титрование борной кислоты.

6. Рассчитайте массу  $H_2SO_4$  и  $H_3BO_3$  в смеси по формулам:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{э1} \cdot V_K \cdot \mathcal{E}_{H_2SO_4}}{V}, \quad m_{H_3BO_3} = \frac{C_{NaOH} \cdot (V_{э2} - V_{э1}) \cdot V_K \cdot \mathcal{E}_{H_3BO_3}}{V}$$

где  $\mathcal{E}$  – молярная масса эквивалента соответствующей кислоты;

$V$  – объем раствора смеси кислот, взятый на титрование, л;

$V_K$  – объем исходного раствора смеси кислот (объем колбы), л;

$V_{э1}$  – объем NaOH, пошедшего на титрование  $H_2SO_4$ , л;

$V_{э2}$  – объем NaOH, пошедшего на титрование суммы  $H_2SO_4$  и  $H_3BO_3$ , л.

$C_{NaOH}$  – нормальная концентрация гидроксида натрия.

7. Составьте отчет, содержащий результаты выполненной работы.

#### **Ответы на теоретические вопросы**

1. Борную кислоту нельзя оттитровать непосредственно вследствие малого значения константы диссоциации ( $pK_a = 9,24$ ), поэтому ее титруют в присутствии глицерина, который усиливает кислотные свойства борной кислоты в водном растворе. (Борная кислота, реагируя с 1 М водным раствором глицерина, дает комплексную кислоту уже с  $pK$  6,5. Если концентрация раствора глицерина 3,5 М, то образующаяся комплексная кислота имеет  $pK$  5,7).
2. При титровании сильной и слабой кислоты первой титруется сильная кислота. Сильная и слабая кислоты сильно различаются по константам диссоциации, поэтому в кислой среде диссоциация слабой кислоты подавлена. Вследствие этого первой будет титроваться сильная кислота.
3. Величина  $pK_a$  слабой кислоты – это отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации слабой кислоты. Выражение для константы диссоциации слабой кислоты HA для процесса диссоциации  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

4. **Вывод расчетных формул.**

Процесс нейтрализации кислоты щелочью будет подчиняться следующему выражению:

$$C_{\kappa} \cdot V_{\kappa} = C_{\psi} \cdot V_{\psi}$$

где  $C_{\kappa}$  – молярная концентрация ионов  $H^+$ , моль/л;

$V_{\kappa}$  – объем раствора кислоты, взятый на титрование, л;

$C_{\psi}$  – молярная концентрация ионов  $OH^-$ , моль/л;

$V_{\psi}$  – объем раствора щелочи, израсходованный на нейтрализацию кислоты, л.

Выразим концентрацию ионов  $H^+$ :

$$C_{\kappa} = \frac{C_{\psi} \cdot V_{\psi}}{V_{\kappa}}$$

В тоже время  $C_{\kappa}$  можно выразить через массу и основность кислоты в растворе:

$$C_{\kappa} = \frac{m_{\kappa} \cdot n}{M_{\kappa} \cdot V_0}$$

где  $m_{\kappa}$  – масса кислоты, г;

$M_{\kappa}$  – молярная масса кислоты, г/моль;

$V_0$  – исходный объем раствора кислоты, л;

$n$  – основность кислоты.

Рассчитываем массу кислоты:

$$m_{\kappa} = \frac{C_{\psi} \cdot V_{\psi} \cdot M_{\kappa} \cdot V_0}{V_{\kappa} \cdot n}$$

Переписываем последнее выражение применительно к данным кислотам ( $H_2SO_4$  и  $H_3BO_3$ ), учитывая объемы щелочи, которые пошли на титрование сильной и слабой кислоты:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{Э1} \cdot V_0 \cdot M_{H_2SO_4}}{V \cdot n}, \quad m_{H_3BO_3} = \frac{C_{NaOH} \cdot (V_{Э2} - V_{Э1}) \cdot V_0 \cdot M_{H_3BO_3}}{V \cdot n}$$

где  $M$  – молярная масса соответствующей кислоты, г/моль;

$V$  – объем раствора смеси кислот, взятый на титрование, л;

$V_0$  – объем исходного раствора смеси кислот (объем колбы), л;

$V_{Э1}$  – объем  $NaOH$ , пошедшего на титрование  $H_2SO_4$ , л;

$V_{Э2}$  – объем  $NaOH$ , пошедшего на титрование суммы  $H_2SO_4$  и  $H_3BO_3$ , л.

$C_{NaOH}$  – концентрация гидроксида натрия, моль/л.

4. Раздельное определение соляной и серной кислот в смеси путем титрования щелочью в водном растворе осуществить нельзя, т.к. эти кислоты сильные и будут диссоциировать вместе нацело в водном растворе. Поэтому общая концентрация

ионов  $[H^+]$  в растворе будет равна сумме концентраций ионов  $[H^+]$  серной и соляной кислот. Кривая титрования смеси сильных кислот ничем не будет отличаться от кривой титрования одной сильной кислоты с концентрацией ионов  $[H^+]$ , равной сумме концентраций ионов  $[H^+]$  кислот, т.е. она будет иметь один скачок титрования.