

Сущность и классификация методов титриметрического анализа
титриметрический анализ раствор концентрация

Сущность анализа. Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реагента (объем, масса и др.), израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Это анализ, основанный на титровании.

Титрование - медленное прибавление (небольшими порциями) титрованного (стандартного, титранта, рабочего) раствора к анализируемому раствору до достижения точки эквивалентности - конца реакции. Титрованный раствор - это раствор с точно известной концентрацией.

Точка эквивалентности (ТЭ) - момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества. ТЭ еще можно назвать стехиометрической точкой, теоретической конечной точкой.

Конечная точка титрования (КТТ) - это точка (момент) титрования устанавливаемая экспериментально по изменению цвета индикатора или какого либо физико-химического свойства раствора. В общем случае она не совпадает с теоретически рассчитанной точкой эквивалентности.

Индикатор - вещество, которое изменяет свою окраску в ТЭ, характеризуется малой концентрацией и интервалом перехода.

Интервал перехода индикатора - это область концентрации ионов водорода, ионов металла, потенциалов (Е) окисленной или восстановленной формы вещества, в пределах которой визуально можно обнаружить изменения в оттенках окраски индикатора.

Титрант или рабочий раствор - это раствор, с помощью которого проводят титрование.

Степень оттитрованности f - это отношение количества оттитрованного исследуемого вещества в данный момент титрования (оно эквивалентно количеству введенного титранта) к его исходному количеству.

$$n_T = C_T V_T, \text{ а } n_0 = C_0 V_0.$$

$$f = n_T / n_0 = C_T V_T / C_0 V_0.;$$

$$\text{При } C_0 = C_T; f = V_T / V_0.;$$

где V_T - объема титранта, добавленный в данный момент титрования эквивалентно количеству исследуемого вещества. V_0 исходный объем титруемого вещества; C_0 и C_T молярные концентрации эквивалентов (нормальные концентрации) титруемого вещества и титранта.

Степень оттитрованности выражают в долях и %. Если выделить 4 этапа титрования, то

- 1) до начала титрования $f = 0$; (0%)
- 2) до точки эквивалентности $f < 1$ (< 100%);
- 3) в ТЭ $f = 1$ (100%);
- 4) за ТЭ $f > 1$ (> 100%)

Уровень титрования - порядок концентрации используемого раствора титранта (10X - 10⁻¹, 10⁻²10⁻⁴ и т.д.);

Кривые титрования - это графическое изображение зависимости изменения

концентрации $C(X)$ определяемого вещества или связанного с ним свойства системы (pX - pH , E , pMe и т.п.) от объема прибавленного титранта V_T или f .

Различают линейную, монологарифмическую и дифференциальную кривые титрования. Линейная кривая титрования выражает зависимость $C(X)$ от объема титранта или степени оттитрованности (f) и имеет вид (рис. 13):

$C(X)$
 V титранта (f)
ТЭ

Рис.13. Линейная кривая титрования

Так как $C(X)$ в процессе титрования может меняться на несколько порядков. То кривая титрования строится в координатах pX ($-\lg C(X)$) - V_T или f . Такая кривая называется логарифмической или монологарифмической кривой титрования. На этих кривых появляется область резкого изменения измеряемого параметра pX (pH , pMe , E и т.п.) вблизи ТЭ, называемая скачком титрования. На величину скачка титрования влияют ряд факторов: константа равновесия, концентрация веществ, температура, ионная сила и др. ТЭ, КТТ и интервал перехода индикатора должны находиться в области скачка титрования, В этом случае можно утверждать о правильности проведения титрования, а значит результатов титрования. Для практической цели и для более четкого выявления особенностей процесса титрования и выявления точки эквивалентности строят также дифференциальные кривые титрования

Титриметрический анализ имеет ряд преимуществ перед гравиметрическим методом: относительная простота операции титрования, достаточная точность получаемых результатов и высокая скорость выполнения определения.

Реакции, применяемые в титриметрическом анализе должны удовлетворять следующим основным требованиям:

Точка эквивалентности должна фиксироваться четко и точно.

Реакция должна протекать количественно, т.е. константа равновесия реакции должна быть достаточно велика.

Скорость аналитической реакции должна быть велика.

Реакция не должна осложняться протеканием побочных реакций.

Вещества, мешающие определению точки эквивалентности и протеканию основной реакции, должны отсутствовать.

Раствор титранта должен быть стандартизирован.

Классификация методов титриметрического анализа

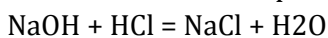
По характеру химические реакции, лежащие в основе определения веществ относят к различным типам - реакциям соединения ионов и окислительно-восстановительным. В связи с эти титриметрические определения подразделяются на следующие основные методы: метод кислотно-основного титрования (нейтрализации), методы окислительно-восстановительного титрования (редоксметоды), методы осадительного титрования и комплексообразования.

Сущность всех методов изложена в соответствующих разделах.

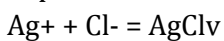
По способу или видам (приемам) титрования в зависимости от характера

проводимых определений применяют следующие методы: прямое титрование обратное титрование и косвенное или заместительное титрование.

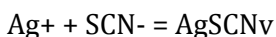
Прямое титрование. В этом случае определяемое вещество непосредственно титруется раствором титранта. Для проведения анализа этим методом достаточно одного рабочего раствора. Этот метод очень удобен для реакций протекающих быстро, до конца и есть подходящий индикатор для фиксации точки эквивалентности. Типичным примером таких реакций является титрование щелочи кислотой или наоборот.



Обратное титрования (титрование по остатку) применяют в тех случаях, когда основная реакция протекает не очень быстро и процесс обратимый или нет подходящего индикатора. В этом случае используются два титранта: основной и вспомогательный. К исследуемому раствору добавляют заведомо в избытке определенный объем основного рабочего раствора реагирующего с исследуемым веществом в эквивалентном количестве. Остаток основного титранта не вступившего в реакцию с исследуемым веществом оттитровывают вспомогательным титрантом. Например, широко применяют обратное титрование хлорид ионов в кислых растворах при тиоцианатометрическом осадительном титровании. К анализируемому раствору хлорида сначала добавляют заведомый избыток основного рабочего раствора нитрата серебра. При этом происходит реакция образования малорастворимого хлорида серебра:

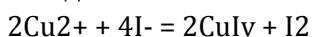


Не вступившее в реакцию избыточное (остаток) количество вещества AgNO_3 оттитровывают раствором тиоцианата аммония или калия (вспомогательного рабочего раствора):

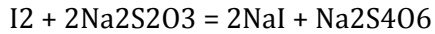


Содержание хлорида легко рассчитать, так как известно общее количество вещества серебра, введенное в раствор, и количество вещества AgNO_3 не вступившее в реакцию с хлоридом.

Титрование по заместителю, по замещению или заместительное титрование. Этот метод считается косвенным, его применяют тогда, когда по какой либо причине трудно определить точку эквивалентности, например, при работе с неустойчивыми веществами, либо определяемый ион не взаимодействует непосредственно с рабочим (титрантом) раствором, либо реагирует с ним в нестехиометрических соотношениях и т.п. В этом методе используют исследуемое вещество, титрант и нестандартный раствор вспомогательного вещества. К определяемому веществу добавляют вспомогательное вещество (в избытке), вступающего с ним в реакцию, один из выделившихся продуктов реакции (заместитель) в количестве эквивалентном исследуемому оттитровывают рабочим раствором. Например, при йодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют заведомый избыток KI (вспомогательное вещество). Происходит реакция



Выделившийся иод (заместитель) оттитровывают тиосульфатом натрия.



Расчеты в заместительном итровании ведутся как при прямом титровании.

Посуда в титриметрическом анализе и техника работы с ней

Точность измерения объемов является одним из основных положений, определяющих правильность титриметрического анализа. Из измерительной посуды наиболее употребительны бюретки, пипетки, мерные колбы и цилиндры. Мерная посуда и техника работы с ней представлены на рисунках.

Мерные колбы. Они представляют собой плоскодонные колбы с длинным узким горлышком, на котором нанесена круговая метка (рис.16). На колбе обозначены ее объем и температура, при которой измерялась вместимость колбы. Мерные колбы служат для приготовления титрованных растворов по точной навеске или разбавлением более концентрированных растворов, а также для разбавления анализируемого вещества до определенного объема. Они выпускаются на 50, 100, 200, 250, 500, 1000 и 2000 мл. Мерные колбы изготавливают из химически и термически нестойкого стекла, поэтому в них нельзя хранить растворы в течение продолжительного времени или проводить какие-либо реакции, а также нагревать, иначе может произойти деформация стекла, что вызовет изменение их объема. Закрывают колбы специальными притертыми пробками. При приготовлении растворов навеску вещества или точно измеренный объем более концентрированного раствора необходимо количественно перенести через воронку в колбу, ополоснуть воронку дистиллированной водой, растворить вещество, помешивая содержимое колбы вращательным движением и довести объем раствора до круговой метки. При этом колбу надо держать так, чтобы метка находилась на уровне глаз.

Бюретки. Они служат для титрования или точного измерения небольших объемов и представляют собой цилиндрические трубки с суженным концом, который снабжен специальным краном (рис.17 а), или соединен резиновой трубкой с оттянутым стеклянным капилляром (рис.17 б, в). Резиновую трубку закрепляют металлическим зажимом или вставляют стеклянную «бусинку» или оплавленный кусочек (7-8мм) стеклянной палочки по толщине больше диаметра резиновой трубки, в противном случае бюретка будет «подтекать». По вместимости бюретки бывают разные: от 5,10 (микробюретки) до 50, 100 мл. Их калибруют в миллилитрах и их десятых долях (0,1 мл). Нулевое положение находится в верхней части бюретки.

Если бюретка с наконечником (капилляром), то для удаления пузырьков воздуха наконечник поднимают под небольшим углом и, оттянув резиновую трубку в месте шарика или слегка открыв зажим (см. рис.18) выгоняют воздушные пузырьки сливаемым раствором.

При пользовании бюреткой необходимо выполнять следующие правила:

работать только с чистой бюреткой;

укреплять бюретку в штативе строго вертикально;

перед каждым титрованием заполнять бюретку раствором до нулевого деления;

при всех отсчетах по бюретке глаз наблюдателя должен находиться строго на уровне мениска;

при титровании жидкость из бюретки выпускать очень медленно; при измерении объемов окрашенных темных растворов отсчет следует вести по верхнему мениску, а бесцветных - по нижнему мениску. Важно, чтобы в каждой работе все отсчеты были выполнены одинаково.

Пипетки. Применяют для точного отмеривания определенного объема (аликвотный) раствора и перенесения его из одного сосуда в другой, например, из мерной колбы в коническую колбу для титрования или в другую мерную колбу для разбавления. Они бывают двух типов: градуированные (измерительные) и мерные, которые, как правило, применяют в титриметрии. Пипетки могут быть различной емкости: 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50 и 100 мл. Мерные пипетки представляют собой узкие трубки с расширением в середине. В верхней узкой части находится круговая отметка.

Перед употреблением чистые пипетки дважды ополаскивают раствором, которым будут ее наполнять. Для взятия жидкости пипеткой ее берут за верхнюю часть большим, средним и указательным пальцами правой руки (рис.21), погружают глубоко в раствор и засасывают его на 1-2 см выше кольцевой отметки.

Указательным пальцем закрывают верхнюю часть пипетки и осторожно, ослабив этот палец, доводят раствор до метки, при этом пипетку держать так, чтобы метка находилась на уровне глаза. Затем, плотно закрыв отверстие указательным пальцем, переносят раствор в сосуд (чаще всего в колбу для титрования). Держа пипетку вертикально, отнимают от ее отверстия палец и дают жидкости свободно вытекать; когда вся жидкость вытечет, прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут 20 с, не обращая внимание на небольшое количество раствора оставшегося в ее носике.

Ни в коем случае не следует выдувать или вытряхивать последние капли жидкости из пипетки, это может повлиять на результаты титрования.

Мерные цилиндры и мензурки. Их используют только для приблизительного отмеривания растворов вспомогательных реактивов, объемы которых не учитывают при вычислении.

Колбы для титрования. Они представляют собой сосуды конической формы с суженным горлом. Чаще всего применяют колбы емкостью 100, 200 и 500 мл.

Титранты (реактивы), применяемые в титриметрии

Раствор титранта должен иметь точно известную концентрацию.

По свойствам веществ и способу их приготовления титранты бывают двух типов: стандартные, с приготовленным титром, стандартизированные или с установленным титром.

Стандартные растворы или с приготовленным титром называют первичный стандартный раствор. Он готовится растворением точного количества чистого химического вещества в определенном объеме растворителя.

Растворы этого типа готовятся следующим образом. Рассчитывается навеска вещества для приготовления раствора определенной концентрации, взвешивается в чистом, сухом бюксе на аналитических весах (нет необходимости добиваться, чтобы взятая навеска точно отвечала рассчитанной, важно знать ее истинную величину, по которой можно рассчитать концентрацию полученного раствора), затем точно

взятая навеска вещества количественно переносится в мерную колбу, растворяется в воде (или в другом растворителе), доводится объем полученного раствора до метки. Колба плотно закрывается пробкой и тщательно перемешивается раствор.

Концентрация полученного раствора рассчитывается по точно взятой навеске.

Описанным выше способом можно готовить титрованные растворы только тех веществ, которые удовлетворяют следующим требованиям:

Вещество должно быть химически чистым;

Состав вещества должен строго соответствовать формуле;

Вещество должно быть устойчивым при хранении и в твердом виде, и в растворе;

Желательно, чтобы вещество имело возможно большую эквивалентную массу.

К первичным стандартным веществам относятся: Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , CaCO_3 , CaCl_2 , MgSO_4 , MgCl_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, бикарбонат натрия, бромат калия, иодат калия и другие.

Первый тип титрантов (с приготовленным титром) применяют в титриметрии для количественных определений тех или иных веществ и для установки титров второго типа - вторичных стандартных растворов.

Вторичный стандартный раствор - это растворы таких веществ, концентрация которых устанавливается (стандартизируется) по концентрации первичных стандартных растворов или готовится по известной массе вторичного стандартного вещества.

Ко второму типу титрантов относят растворы таких веществ, которые не удовлетворяют требованиям, предъявляемые к первичным стандартным веществам.

К ним относятся: щелочи, растворы кислот HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , KMnO_4 , AgNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и другие. При приготовлении этих растворов нет необходимости брать точную навеску вещества, так как при всей тщательности взятия навески нельзя получить раствор с известной концентрацией. Навеску вещества берут на технических весах, переносят в мерную колбу, растворяют ее и разбавляют полученный раствор до метки. Точную концентрацию раствора устанавливают (стандартизируют) титрованием первичных стандартных растворов.

В титриметрии не редко используют «стандарт-титры» или фиксаналы - вещества (в твердом виде или в растворе), запаянные в ампуле в таком количестве, при растворении которого в воде в мерной колбе емкостью 1л получают раствор молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Типовые расчеты в титриметрическом анализе

Способы выражения концентрации растворов в титриметрическом анализе

В титриметрии концентрацию растворов выражают следующими способами: массовой долей (C_m), молярной концентрацией (C), молярной концентрацией эквивалента ($C_{\text{э}}$), титром (T) и титром раствора по определяемому веществу (T_p/a). Массовая доля (ω) - показывает какая масса растворенного вещества содержится в 100 г раствора. Например, 5% -ный раствор HCl означает, что в 100 г раствора содержится 5 г HCl . Если масса раствора не равна 100 г, тогда масса растворенного вещества (m в-ва) и масса раствора (m раствора) или его объем связаны следующей зависимостью:

$\frac{m_{\text{вещества}} \cdot 100\%}{m_{\text{раствора}}} = \frac{m_{\text{вещества}} \cdot 100\%}{V \cdot \rho}$, где ρ - плотность раствора

Молярная концентрация раствора (C, моль/л) показывает, какое количество вещества (n) содержится в 1л (1000 мл) раствора.
 Например, 2М раствор HCl означает, что в 1л раствора содержится 2 моль HCl.

$$C = \frac{n}{V} = \frac{n \cdot 1000}{V \cdot 1000}$$

В титриметрии вычисления результатов анализа производятся не по стехиометрическому уравнению реакции с использованием мольных соотношений взаимодействующих или образующихся веществ, а на основе эквивалентных отношений.

Вещества реагируют между собой строго в эквивалентных количествах ($n_{\text{э}1} = n_{\text{э}2}$). Эквивалент - условная или реальная частица, которая может присоединять, высвобождать, замещать один ион водорода в кислотно-основных реакциях или быть эквивалентна одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Если определяемое вещество А реагирует с титрантом В по уравнению $aA + bB \rightarrow \text{продукты реакции}$,

то из этого уравнения следует, что одна частица А эквивалентна a/b частицам вещества В. Отношение a/b называют фактором эквивалентности и обозначают $f_{\text{экв}}$.

Например, для кислотно-основной реакции
 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/1$,
 а для реакции

$\text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$

В окислительно-восстановительной полуреакции
 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$

Фактор эквивалентности для вещества не участвующего в реакции зависит от того к какому классу соединений оно принадлежит:

для кислот - $f_{\text{экв.}} = 1/\text{основность}$;

для оснований - $f_{\text{экв.}} = 1/\text{кислотность}$;

для солей - $f_{\text{экв.}} = 1/a \cdot v$, где a - число атомов металла в соли, v - валентность металла.

Фактор эквивалентности - это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Например, для H_2SO_4 , $f_{\text{экв.}} = 1/2$; для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $f_{\text{экв.}} = 1/6$.

Важное значение в титриметрическом анализе имеет понятие - молярная масса эквивалента.

Молярной массой эквивалента вещества называют массу одного моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества:

$$M(f_{\text{экв.}} \cdot X \cdot M(X)) = f_{\text{экв.}}(X) \cdot M(X)$$

Например, $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$; а $M \text{ экв.}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль}$
 Молярная концентрация эквивалента ($c(\text{фэв.}(X))$ или $C_{\text{э}}(X)$) показывает, какое количество вещества эквивалента ($n(\text{фэ}(X))$) или $n_{\text{э}}$ содержится в 1 л (1000 мл) раствора, т.е. это отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему раствора.

Например, $C(\text{фэв.}(X))$ равен 0,1 моль/л означает, что в 1 л раствора содержится 0,1 моль эквивалентов вещества X.

$$c(\text{фэв.}(X)) = \frac{n(\text{фэ}(X)) \cdot 1000 \text{ м} \cdot 1000}{V \text{ Мэкв.} V}$$

Титр (Т) - выражает массу растворенного вещества (г, мг), содержащуюся в 1 см³ (1 мл). Например, $T(\text{KOH}) = 0,0056 \text{ г/см}^3$, это означает, что в 1 см³ данного раствора содержится 0,0056 г KOH.

$$T = \frac{m}{V} \text{ . Единицей титра является г/см}^3.$$

Титр рабочего раствора по анализируемому веществу ($T_{\text{р/а}}$) показывает какая масса анализируемого вещества вступает в реакцию с 1 мл рабочего раствора, т.е. какая масса анализируемого вещества эквивалентна количеству вещества рабочего раствора, содержащегося в 1 мл раствора. Например, $T_{\text{НС1/KOH}} = 0,005600 \text{ г/см}^3$, означает, что в 1 мл рабочего раствора HCl содержится количество вещества эквивалента HCl эквивалентное 0,005600 г KOH.

$$T_{\text{р/а}} = \frac{m_{\text{а}}}{V_{\text{р}}} \text{ , единицей титра рабочего по анализируемому веществу является г/см}^3.$$

Эта величина используется при вычислении результатов определения анализируемого вещества.

В количественном анализе, в частности в титриметрии, возникает необходимость пересчета концентрации одного и того же раствора из одних единиц в другие.

Взаимосвязь различных способов выражения концентрации растворов

Концентрацию раствора любого вещества можно выразить разными способами, т.к. их связывает постоянная масса вещества и объем раствора.

1. Связь молярной концентрации (С) и массовой доли раствора (щ):

$$m_{\text{в-ва}} = \text{щ} \cdot c \cdot V / 100 \quad m_{\text{в-ва}} = CMV / 1000$$

При равенстве масс $C = \text{щ} \cdot c \cdot 10 / M$

2. Аналогичная взаимосвязь молярной концентрации эквивалента и массовой доли раствора:

$$C_{\text{э}} = \text{щ} \cdot c \cdot 10 / M_{\text{э}}$$

2. Связь массовой доли (щ) и Т раствора:

$$T = \text{щ} \cdot c / 100$$

3. Связь молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента.

$$CMV / 1000 = C_{\text{э}} M_{\text{э}} V / 1000 \text{ откуда}$$

$$C = C_{\text{э}} \cdot M_{\text{э}} / M, \text{ т.к. } M_{\text{э}} / M = f, \text{ то } C = f \cdot C_{\text{э}} \text{ или } C_{\text{э}} = C / f$$

Например, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль/л. Так как $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$, то
 $C_{\text{э}} = C \cdot 1/2 = 2C = 2 \cdot 2 \text{ моль/л} = 4 \text{ моль/л}$.

5. Связь молярной концентрации, молярной концентрации эквивалента и титра.

$$C = T \cdot 1000 / M \text{ или } T = CM / 1000$$

$$C_{\text{э}} = T \cdot 1000 / M_{\text{э}} \text{ или } T = C_{\text{э}} M_{\text{э}} / 1000$$

6. Связь молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента рабочего раствора с титром рабочего раствора по анализируемому веществу.

$$T_p/a = m_a / V_p = C_p M_a / 1000, \text{ откуда } C_p = T_p/a \cdot 1000 / M_a$$

$$T_p/a = m_a / V_p = C_{\text{э},p} M_{\text{э},a} / 1000, \text{ откуда } C_{\text{э},p} = T_p/a \cdot 1000 / M_{\text{э},a}$$

Вычисления при приготовлении и разбавлении растворов

В титриметрии приходится проводить различные расчеты для приготовления и разбавления растворов.

Вычисления при приготовлении растворов сводятся к расчету массы навески вещества необходимой для приготовления раствора определенной концентрации, выраженной различными способами. Для вычисления необходимо знать, сколько нужно приготовить раствора, т.е. массу или объем раствора и его концентрацию.

Расчет массы вещества для приготовления растворов, концентрация которых выражена различными способами

а) Если задана массовая доля (ω), масса или объем раствора:

$$\omega \text{ раствора } \omega \text{ сVраствора}$$

$$m_{\text{в}} = \dots \text{ или } m_{\text{в}} \cdot \omega = \dots$$

$$100\% \quad 100\%$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) = m \text{ раствора} - m \text{ вещества}$$

б) Если задана молярная концентрация и объем раствора (объем мерной колбы):

$$CMV \text{ раствора}$$

$$m \text{ вещества} = \dots$$

$$1000$$

Рассчитанная навеска вещества взвешивается на аналитических весах, количественно переносится в мерную колбу, растворяется в воде и объем полученного раствора доводится до кольцевой отметки мерной колбы и полученный раствор перемешивается.

в) Если задана молярная концентрация эквивалента и объем раствора, т.е. объем мерной колбы:

$$C_{\text{э}} M_{\text{э}} V \text{ раствора}$$

$$m \text{ вещества} = \dots$$

$$1000$$

Раствор молярной концентрации эквивалента готовится аналогично, как и раствор молярной концентрации (см.2.2).

г) Если задан титр и объем раствора, т.е. объем мерной колбы:

$$m \text{ вещества} = T V \text{ раствора}$$

Раствор с определенным титром готовится по методике, аналогичной, как и молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента (см. 2.1 - б и в)

В некоторых случаях возникает необходимость приготовления растворов

разбавлением концентрированных растворов. При разбавлении меняется лишь концентрация раствора при постоянстве массы вещества.

Расчеты при приготовлении растворов разбавлением более концентрированных объемов

а) При разбавлении растворов, концентрация которых выражена массовой долей:

При приготовлении растворов, разбавлением концентрированных, с массовой долей (ω), можно пользоваться следующим правилом:

При одном и том же количестве растворенного вещества массы растворов и их массовые доли обратно пропорциональны друг другу.

Дано: ω_1 c_1

ω_2 c_2

При постоянной массе раствора:

$\omega_1 c_1 V_1 = \omega_2 c_2 V_2$, отсюда

$\omega_2 c_2 V_2$

$V_1 = \frac{\omega_2 c_2 V_2}{\omega_1 c_1}$

$\omega_1 c_1$

$V_{H_2O} = V_2 - V_1$, т.к. $cV = m$ раствора, тогда

$\omega_1 m_1$ раствора = $\omega_2 m_2$ раствора, откуда

m_1 раствора / m_2 раствора = ω_2 раствора / ω_1 раствора.

б) В некоторых случаях возникает необходимость приготовления раствора определенной концентрации (ω_3) и массой m_3 смешиванием 2-х растворов разных ω (ω_1 и ω_2).

Дано: ω_1 , ω_2 и ω_3 ,

m_3

Вычислить: m_1 и m_2 растворов, которые необходимо смешать для получения раствора массой m_3 .

В этих случаях для вычисления используется правило креста или квадрат Пирсона, который математически можно выразить следующим соотношением:

$m_1 \quad \omega_3 - \omega_2$

-- = ----- при условии $\omega_1 > \omega_3 > \omega_2$

$m_2 \quad \omega_1 - \omega_3$

$m_1 \quad \omega_3 - \omega_2$

---- = -----

$m_3 - m_1 \quad \omega_1 - \omega_3$

в) При разбавлении растворов молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента при условии равенства массы растворенного вещества расчет объема раствора более концентрированного необходимого для разбавления производится так:

для растворов молярной концентрации -

$C_1 M_1 V_1 \quad C_2 M_2 V_2$

$m_1 = \frac{C_1 M_1 V_1}{1000}$, $m_2 = \frac{C_2 M_2 V_2}{1000}$, тогда $C_1 V_1 = C_2 V_2$, а

$1000 \quad 1000$

$C_2 V_2$

$$V_1 = \frac{m_2}{C_1}$$

Аналогично для растворов молярной концентрации эквивалента:

$$C_{э1} V_1 = C_{э2} V_2, C_{э2} V_2$$

$$V_1 = \frac{C_{э2} V_2}{C_{э1}}$$

г) При приготовлении растворов молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента разбавлением растворов, концентрация которых выражена массовой долей.

Дано: ω, c, C или $C_{э}, V_2, m_1 = m_2$

Вычислить: V_1 .

При приготовлении растворов молярной концентрацией расчет производится следующим образом:

$$\omega c V_1 C M V$$

$$m = \frac{m}{100} = \frac{m}{1000}$$

Аналогично расчет ведется и при приготовлении растворов молярной концентрацией эквивалента:

$$\omega c V_1 C_{э} M_{э} \quad V_2 C_{э} M_{э} V_2$$

$$\frac{\omega c V_1 C_{э} M_{э}}{100 \cdot 1000} = \frac{V_2 C_{э} M_{э}}{10}, \text{ откуда } V_1 = \frac{V_2 C_{э} M_{э}}{\omega c C_{э} M_{э}}$$

Пример: Какой объем раствора серной кислоты (H_2SO_4) с массовой долей 96% и $c = 1,84 \text{ г/см}^3$ необходимо взять для приготовления раствора объемом 2 л молярной концентрацией 0,25 моль/л.

Дано: $\omega(H_2SO_4) = 96\%$

$c = 1,84 \text{ г/см}^3$

$V_2 = 2 \text{ л}$

$C = 0,25 \text{ моль/л}$

Вычислить V_1 .

Расчет произведем по выше представленной формуле:

$$V_1 = \frac{0,25 \cdot 98 \cdot 2000}{96 \cdot 1,84 \cdot 10} = 27,7 \text{ мл}$$

Вычисления при стандартизации концентрации рабочих растворов (титрантов) Концентрация титрантов - вторичных стандартов (стандартизированных) устанавливается по концентрации растворов исходных веществ (первичных стандартов).

Для стандартизации применяются два способа: пипетирования и отдельных навесок. Оба способа основаны на законе эквивалентного взаимодействия веществ, который гласит: все вещества вступают в химическую реакцию и образуются в результате реакции в строго эквивалентных количествах.

Математически можно выразить так: $n_{эT} = n_{эс}$

Способ пипетирования. Объем (взятый пипеткой) раствора исходного вещества с

известной концентрацией оттитровывается рабочим раствором из бюретки. На основе закона эквивалента

$C_э TVT. = C_э PC VPC.$

$----- = -----$, $C_э T. VT. = C_э PC VPC$, откуда

$1000 \quad 1000$

$C_э PC VPC$

$C_э T. = -----$

VT

Способ отдельных навесок. Навеска первичного стандарта (исходного вещества), взятая на аналитических весах, растворяется в произвольном объеме и оттитровывается рабочим раствором и фиксируется по бюретке его объем затраченный на реакцию с исходным веществом.

$m PC. / M_э PC. = C_э PC VT. / 1000$; $C_э T = m PC. * 1000 / M_э PC VT$

В некоторых случаях концентрация одного титранта устанавливается способом пипетирования по концентрации другого титранта, которая была установлена по концентрации раствора первичного стандарта или раствора приготовленного из стандарт-титра.

Например:

$C_э NaOH = C_э HCl V_{HCl} / V_{NaOH}$,

а $C_э$ раствора соляной кислоты устанавливается по концентрации раствора исходного вещества буры:

$C_э HCl = C_э \text{буры} * V_{\text{буры}} / V_{HCl}$

Вычисление молярной концентрации эквивалента, массы и массовой доли исследуемого вещества в растворе

Рассмотрим все виды вычислений по результатам прямого и заместительного титрования с применением способов пипетирования и отдельных навесок. Все вычисления основаны на законе эквивалентного взаимодействия исследуемого и рабочего растворов.

При расчете массы определяемого компонента по результатам титриметрического анализа часто применяют титр рабочего раствора по определяемому веществу.

Титр раствора по определяемому веществу (X), или титриметрический фактор пересчета $t(T(X))$ - масса титруемого вещества X , взаимодействующая с одним миллилитром титранта:

$Tt/иссл. = m_{иссл.} / V_t = C_э T * M_э_{иссл.} / 1000$

По способу пипетирования можно установить молярную концентрацию эквивалента:

$C_э_{иссл.} = C_э T * V_t / V_{иссл.}$

V_t фиксируется по бюретке по окончании титрования, а $V_{иссл.}$ отбирается пипеткой.

По молярной концентрации эквивалента можно вычислить массу исследуемого вещества в растворе:

$m_{иссл.} = C_э_{иссл.} * M_э_{иссл.} * V_{\text{мерной колбы}} / 1000$

По способу отдельных навесок можно вычислить массу исследуемого вещества по объему раствора титранта, затраченного на реакцию:

$m_{иссл.} = C_э T * M_э_{иссл.} * V T. / 1000$, где

$S_z T^* M_z \text{иссл.} / 1000 = T T. / \text{иссл.}$, тогда $m \text{иссл.} = T T. / \text{иссл.} * V T$.

Если навеска исследуемого вещества предварительно растворена в мерной колбе определенного объема, а титруется лишь аликвотный объем исследуемого раствора, взятый пипеткой, тогда в вычислениях массы исследуемого вещества учитывается объем мерной колбы и объем пипетки.

$m \text{иссл.} = T T. / \text{иссл.} * V T. * V_{\text{мерн. колбы}} / V \text{аликв.}$ или

$m \text{иссл.} = S_z T^* M_z \text{иссл.} / 1000 * V T. * V_{\text{мерн. колбы}} / V \text{аликв.}$

По массе исследуемого вещества вычисляется массовая доля его в исследуемом образце по формуле:

$\omega = m \text{иссл.} * 100\% / m \text{обр}$

Список литературы

* PEST-анализ // 2dip - студенческий справочник. URL:

https://2dip.su/теория/маркетинг_на_предприятии/pest_анализ/