Лекция 8. Титриметрические методы анализа

План лекции:

1. *Определение и классификация методов объёмного анализа*
2. *Основные положения титриметрии*
3. *Стандартные растворы*
4. *Основные операции объёмного анализа*
5. *Вычисления в титриметрическом анализе*

Определение и классификация методов объёмного анализа

Название „титриметрические" связано со словом титр, обозначающим концентрацию раствора (масса вещества в 1 $см^3$ раствора). Ранее более распространенным было название объемные методы анализа. Сейчас под объемным анализом понимают совокупность методов анализа, основанных на измерении объема жидкой, газовой или твердой фаз.
Титриметрический (объёмный) методанализа основан на регистрации объёма реагента, расходуемого на реакцию с определяемым веществом.

Титриметрические методы анализа подразделяют по типу реакции, лежащей в основе метода на четыре большие группы.

1. Протолитометрия

Методы кислотно-основного титрования основаны на протолитической реакции в водном растворе:

$$H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2H_2O$$

В соответствии с природой титранта (реагента) методы протолитометрии делят на:

- ацидометрию (титрант кислота);
- алкалиметрию (титрант щелочь).

Например, определение титра раствора соляной кислоты, раствора гидроксида калия, титруемой кислотности молока, определение кислотности хлеба и т.д.

2. Редоксометрия

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на реакциях, протекающих с изменением степеней окисления реагирующих веществ. Вещество может существовать в двух формах - окисленной (Ox) и восстановленной (Red), которые образуют *сопряженную редокс — пару.* В растворе протекает окислительно-восстановительная реакция:

$$Ox_1 + Red_2 \leftrightarrow Red_1 + Ox_2,$$

$$\begin{array}{r|l} Ox_1 + e \rightarrow Red_1 & \text{восстановление} \\ Red_2 - e \rightarrow Ox_2 & \text{окисление} \end{array}$$

Методы редоксометрии классифицируют в зависимости от названия титранта:

- Перманганатометрия (титрант $KMnO_4$);
- Иодометрия (титрант J_2, $Na_2S_2O_3$);
- Дихроматометрия (титрант $K_2Cr_2O_7$);
- Броматометрия (титрант $KBrO_3$);
- Аскорбинометрия (титрант вит.С).

Например, определение содержания железа (II и III) в питьевой воде, остаточного хлора в воде, витамина С в фруктовых соках и т.д.

3. **Комплексонометрия**

Метод анализа основан на взаимодействии ионов металлов с моно- или полидентантными лигандами с образованием комплексных соединений.

К пробе добавляют индикатор. Раствор приобретает винно-красную окраску вследствие образования комплекса металла с индикатором:

$$Me^{2+} + HInd^{2-} \leftrightarrow [Me\ Hind\ ]^{-} + H^{+}$$
Синий Винно-красный

Окрашенный раствор титруют раствором комплексона III (HY^{3-}). Комплекс металла с индикатором разрушается вследствие образования комплексоната металла. Окраска раствора становится синий благодаря выделению индикатора в свободном виде, например:

$$[Me\ HInd\ ]^{-} + HY^{3-} \leftrightarrow [MeY]^{2-} + Hind^{2-}$$
Винно-красный Синий

Например, определение жесткости воды, содержания кальция и магния в различных средах.

4. **Осадительный анализ (седиметрия**)

Метод анализа основан на реакциях осаждения определяемого компонента пробы. Согласно вида титранта различают следующие методы:

- Аргентометрия (титрант $AgNO_3$);
- Роданометрия (титрант NH_4SCN - роданид аммония);
- Меркурометрия (титрант HgCl);
- Сульфатометрия (титрант H_2SO_4).

Основные положения титриметрии

Принцип титриметрического анализа:

титриметрические методы анализа основаны на регистрации объема реагента, расходуемого на реакцию с определяемым веществом.

В основе проведения объёмного анализа лежит закон эквивалентов:

химические элементы и их соединения вступают в химические реакции друг с другом в строго определенных массовых количествах, соответствующих их химическим эквивалентам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Э_1}{Э_2}$$

Реагент (титрант) добавляют к анализируемому раствору либо в твердом виде (порошок, таблетки, бумага, пропитанная реагентом), либо чаще всего в виде раствора с точно известной концентрацией реагента. Можно измерять массу израсходованного титранта, взвешивая сосуд с исследуемым раствором и добавляемым реагентом (гравиметрическое титрование), или объем титранта, пошедший на титрование. В последнем случае массу титранта выражают через его объем по формулам:

$$T=m/Vи \qquad T=C_нЭ/1000,$$

где T— титр раствора титранта, г/см^3;

V— объем раствора титранта, см^3;

$C_н$— нормальная концентрация раствора титранта, моль/дм ;

Э —молярная масса эквивалента титранта, г/моль.

Титрант добавляют к точно отмеренному объему анализируемого раствора небольшими порциями. После добавления каждой новой порции титранта в системе, описываемой уравнением химической реакции, устанавливается равновесие, например:

$$nA + mB \leftrightarrow A_nB_m,$$

где

A — анализируемое вещество;

B — титрант;

n, m— стехиометрические коэффициенты.

По мере протекания реакции равновесные концентрации определяемого вещества и титранта уменьшаются, а равновесные концентрации продуктов реакции увеличиваются. Когда будет израсходовано количество титранта, эквивалентное количеству титруемого вещества, реакция закончится. Этот момент называется *точкой эквивалентности,* которая описывается соотношением:

$$H_1V_1=H_2V_2$$

В точке эквивалентности произведение нормальности первого раствора на его объём равен произведению нормальности второго раствора на его объём. На практике фиксируют *точку конца реакции,* которая с какой-то степенью приближения соответствует точке эквивалентности. В химических методах анализа ее фиксируют визуально по заметному аналитическому эффекту (изменению окраски раствора, выпадению осадка), вызываемому каким-либо из исходных соединений, продуктов реакции или специально введенных в систему веществ — индикаторов. В физико-химических методах анализа конечную точку определяют по резкому изменению измеряемого физического параметра — pH, потенциала, электрической проводимости и т. д.

Преимущества титриметрических методов анализа: быстрота определения и простота используемого оборудования, что особенно удобно при проведении серийных анализов. Порог чувствительности этих методов порядка 10^{-3} моль/дм^3, или 0,10%; правильность ~0,5% (отн.). Эти цифры зависят от чувствительности применяемых индикаторов и концентрации реагирующих растворов.

Стандартные растворы

Процесс любого измерения заключается в сравнении выбранного параметра объекта с аналогичным параметром эталона. В титриметрических анализах эталонами служат растворы с точно известной концентрацией (титром, нормальностью). Такие растворы называют *стандартными* (титрованными). Их можно приготовить несколькими способами: 1) по точной навеске исходного вещества; 2) по приблизительной навеске с последующим определением концентрации по первичному стандарту; 3) разбавлением заранее приготовленного раствора с известной концентрацией; 4) из фиксанала.

Рассмотрим способы приготовления стандартных растворов.

1) *Приготовление титрованного раствора по точной навеске стандартного вещества.* Рассчитывают массу навески стандартного вещества, необходимую для приготовления раствора заданной концентрации в заданном объеме раствора. Массу навески вещества, взятую на аналитических весах с точностью 0,0002 г, количественно (полностью) переносят в мерную колбу заданной вместимости, растворяют в небольшом объёме воды, доводят до метки дистиллированной водой.

В первом способе в качестве исходных веществ можно применять только химически чистые устойчивые соединения, точно известного состава, отвечающие следующим требованиям:

1. Содержание основного вещества в стандарте должно быть известно с точностью до 0,1% и составлять 99,8—99,9%. Предпочтительно его 100%-ная чистота (маркировка х.ч.а. или х.ч.).
2. Устойчивость на воздухе, растворы стандарта не должны изменять титра при хранении.

3. Большая молекулярная масса, чтобы ошибки взвешивания были сведены к минимуму.
4. Хорошая растворимость, быстрая реакция с раствором вещества, концентрацию которого определяют.
5. Эквивалентная точка должна определяться точно и четко.

Соединения, удовлетворяющие этим требованиям, называют *стандартными исходными веществами* или нормалями для установки титра других рабочих растворов. Примеры стандартных веществ: щавелевая кислота ($H_2C_2O_4•2H_2O$), тетраборат натрия ($Na_2B_4O_7•10H_2O$), карбонат натрия (Na_2CO_3), хлорид натрия (NaCl).

Задача: Рассчитайте массу навески для приготовления децинормального раствора 250,0 мл щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4•2H_2O$).

Расчёт: 1. Рассчитаем массу навески по формуле: $m = Сн.•Э•V$

1. Найдем эквивалентную массу щавелевой кислоты по формуле:

$$Э = М_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} / nH^+ = 126/2=63 \text{ г/моль};$$

3. Вычислим массу кислоты: $m = 0,1•63•0,25=1,5750$ г

2) *Приготовление рабочего раствора по неточной навеске* (KOH, NaOH, $Na_2S_2O_3$).При этом нет необходимости отбирать точную навеску вещества, так как при всей тщательности взвешивания из таких веществ нельзя получить раствор с точной концентрацией. Поэтому для приготовления рабочих растворов навеску взвешивают на технических весах и применяют неточную мерную посуду. Для стандартизации рабочего раствора его титруют другим стандартным раствором.

Растворы, титр которых находят не по точной навеске, а устанавливают по тому или иному стандартному веществу, называют *стандартизированными* или растворами *с установленным титром.*

Так, нормальность раствора гидроксида натрия и перманганата натрия устанавливают по стандартному раствору щавелевой кислоты, а нормальность соляной кислоты - по исходному раствору тетрабората натрия.

Задача: Определите нормальность раствора $KMnO_4$, если на титрование 10,0 мл его раствора было израсходовано 12,5 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты.

Решение:

Для определения нормальности раствора $KMnO_4$ по итогам титрования используем уравнение титрования:

$$H_1V_1=H_2V_2$$

$$H_{KMnO4}= 12,5 \cdot 0,1/ 10,0 = 0,1250 \text{ моль/л}$$

3) Приготовление рабочего раствора разбавлением более концентрированного раствора (HCl, H_2SO_4, HNO_3).

Задача: Необходимо приготовить 500 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 н. из раствора щелочи с массовой долей 13,28%, плотностью p=1,145 г/см^3.

Решение:

1. Рассчитаем массу (г) NaOH в 500 мл раствора при нормальной концентрации 0,1 н. по формуле:

$$m =Сн. •Э • Vm =0,1•40•0,5 = 2,0 \text{ г}$$

1. Вычислим массу раствора NaOH с массовой долей 13,28%, в котором содержится 2,0 гNaOH из пропорции:

13.28 г	NaOH	содержится в		100 г	раствора
2,0 г	NaOH	»	»	X г	раствора

$$m = 2 \cdot 100 / 13,28 = 15,1 \text{ г}$$

3. С учётом плотности раствора рассчитаем его объём:

$$V = m / p$$

$$V = 15,1 / 1,145 = 13,2 \text{ мл.}$$

Ответ:

Мерной пипеткой отбирают 13,2 мл концентрированного раствора щелочи, переносят в мерную колбу на 500 мл и разбавляют дистиллированной водой до требуемого объёма.

Задача: Нужно приготовить 0,02 н. раствор серной кислоты 500 мл из 0,1 н. раствора кислоты.

Решение:

1-й способ

1. Определим массу серной кислоты в 0,02 н. растворе 500 мл.

$$m = Сн. \cdot Э \cdot V$$

$$m = 0,02 \cdot 49 \cdot 0,5 = 0,49 \text{ г.}$$

2.Вычислим объём исходного раствора серной кислоты, в котором содержится 0,49 г кислоты.

$$V = m / Сн. \cdot Э = 0,49 / 49 \cdot 0,1 = 0,1 \text{ л}$$

Ответ:

Для приготовления раствора нужно 100 мл 0,1 н. раствора серной кислоты перенести в мерную колбу на 500 мл и разбавить дистиллированной водой до метки.

2-й способ

Определим объём исходного раствора по формуле:

$$c_1V_1 = cV;$$

$$V = c_1V_1/c$$

$$V = 0,02 \cdot 0,5 / 0,1 = 0,1 \text{л}$$

Установление титровраствоpов — *стандартизация* — может быть осуществлено гравиметрическим и объемным методами. В последнем методе титр устанавливается быстрее, поэтому он в основном и используется. Точную навеску первичного стандарта (метод отдельных навесок) или раствор первичного стандарта (метод пипетирования) титруют стандартизируемым раствором. Правильность установки титра проверяют вычислением систематической ошибки установки титра.

*4)**Приготовление титрованного раствора из фиксанала**.*

Фиксанал - запаянная ампула, в которой находится точно известное количество вещества или раствора (0,1 моль·экв).

Содержимое ампулы количественно переводят в мерную колбу заданного объема, разбивая ампулу о вложенный в воронку боек, вторым бойком разбивают верхнее углубление ампулы, с помощью промывалки через отверстие тщательно промывают ампулу. Для промывки рекомендуется не менее, чем 6-кратный объем воды (по сравнению с вместимостью ампулы). Раствор доводят до метки дистиллированной водой и

перемешивают. Из фиксанала готовят как стандартные, так и рабочие растворы. Это быстрый и достаточно точный способ приготовления титрованных растворов.

Для каждого титриметрического метода разработаны методики стандартизации применяемых титрантов, даются рекомендации по выбору первичных стандартов. Необходимо помнить, что характеристики стандартных растворов должны быть определены с необходимой точностью. Титр, молярность и нормальность определяют до четвертой значащей цифры, не считая нулей после запятой (например, T_{NaOH} = 0,004014 г/см^3 ; C_{KMnO4} = 0,04995 н.).

Задача: Вычислите объём 0,02 н. раствора HCl, который можно приготовить из фиксанала (0,1 моль-экв).

Решение:

1-й способ

Определим степень разбавления, для этого исходную концентрацию делим на искомую:

$$0,1 / 0,02 = 5$$

Ответ:

Для приготовления 0,02 н. раствора HCl необходимо фиксанал количественно перенести в мерную колбу на 5 литров и объём раствора довести дист. водой до метки.

2-й способ

Определим объём раствора по формуле:

$$c_1V_1 = cV;$$
$$V = c_1V_1/c$$
$$V= 0,1 \cdot 1 / 0,02= 5 \text{ л}$$

Основные операции объёмного анализа

Реакция, положенная в основу титриметрического определения, должна удовлетворять следующим требованиям:

- количественное протекание слева направо (практическая необратимость);
- стехиометричность (отсутствие побочных реакций);
- высокая скорость;
- возможность точного определения концентрации раствора титранта;
- возможность визуальной или инструментальной индикации конечной точки титрования.

1. Титрование

Принцип титрования: к раствору анализируемого вещества неизвестной концентрации (пробе) добавляют раствор реагирующего с ним вещества известной концентрации (титранта) до тех пор, пока не будет получен сигнал **индикатора,** свидетельствующий о прекращении реакции (достижении конечной точки титрования).

Следует различать экспериментально наблюдаемую **конечную точкутитрования** и **истинную точку эквивалентности,** соответствующую стехиометрическим соотношениям реагирующих веществ. В идеальном случае обе точки совпадают, однако

на практике между ними существует различие (погрешность титрования). Для большинства титриметрических определений допустима погрешность не более ±0,1%.

С точки зрения способа осуществления различают следующие виды титрований:

- **Прямое титрование:** пробу титруют раствором титранта.
- **Инверсное титрование:** определенное количество титранта титруют раствором пробы до достижения точки эквивалентности.
- **Обратное титрование:** титрант добавляют к пробе в *избытке* и затем оттитровывают не прореагировавший титрант.
- **Заместительное титрование:** к пробе добавляют не сам титрант, а какой-либо вспомогательный реагент, взаимодействующий с определяемым веществом и дающий эквивалентное количество продукта реакции; последний оттитровывают.
- **Косвенное титрование:** анализируемое вещество предварительно переводят в другое соединение, которое и оттитровывают; по результатам титрования этого соединения рассчитывают количество определяемого вещества.

2. Индикация

Теоретические кривые титрования служат для выбора индикатора, с помощью которого будет фиксироваться конец реакции. Очевидно, что чем ближе интервал перехода окраски индикатора к pH точки эквивалентности, тем точнее будет установлена эта точка. Однако важны и другие факторы, например четкость изменения окраски, устойчивость растворов индикаторов и др. В общем случае при выборе индикатора следует придерживаться следующих правил: 1) предпочтение следует отдавать индикатору, у которого значение *pT* близко к значению pH в точке эквивалентности; 2) величина интервала перехода pH окраски индикатора должна полностью или большей своей частью входить в пределы скачка титрования; 3) при титровании слабых кислот нельзя применять индикаторы с интервалами перехода, лежащими в кислой области; 4) при титровании слабых оснований нельзя применять индикаторы с интервалами перехода, лежащими в щелочной области; 5) при титровании сильных кислот и оснований можно применять практически любые индикаторы, однако при титровании разбавленных электролитов с концентрацией меньше 0,01 н. следует выбирать индикатор, придерживаясь правила 2, так как скачок титрования становится малым.

При работе с индикаторами, интервал перехода окраски которых лежит в кислой области, следует помнить, что на результаты определения может оказать влияние угольная кислота, получающаяся при поглощении анализируемым раствором CO_2 из воздуха. Поэтому при особо точных определениях рекомендуется раствор предварительно нагреть до кипения, чтобы удалить CO_2.

В некоторых случаях конец реакции титрования может быть установлен непосредственно по какому-либо аналитическому эффекту, сопровождающему реакцию. Например, при перманганато-метрическом титровании бесцветных анализируемых растворов точку эквивалентности определяют по розовой окраске, появляющейся от добавления 1 капли избытка раствора $KMnO_4$. Такое титрование называют безиндикаторным. Однако в большинстве случаев в химических методах анализа прибегают к введению в исходную систему титруемого вещества — титрант другой системы — индикаторной, реагирующей с исходной. Эта вторичная реакция, сопровождающаяся определенным аналитическим эффектом (изменением окраски, выпадением осадка), начинает протекать только тогда, когда основная прошла уже почти полностью. Значение, при котором наблюдается резкое изменение окраски индикатора, называют показателем индикатора или показателем титрования pT.

Кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые органические кислоты или основания, т.е. сопряженную пару, кислотная и основная форма которых различается по цвету. Индикаторы более слабые кислоты или основания, чем титруемые вещества, поэтому они вступают в реакцию с титрантом только после того, как основная масса анализируемого вещества уже прореагирует. Изменение окраски индикатора наступает при определенном значении pH раствора:

$$\underset{\text{кислотная форма}}{\underset{\text{хромофор 1}}{HInd}} \rightarrow \underset{\text{основная форма}}{\underset{\text{хромофор 2}}{H^+ + Ind^-}}$$

Если у раствора pH<(pK Ind — 1), то цвет обусловлен кислотной формой индикатора, при pH>(pK Ind +1) — щелочной формой. Таким образом, переход окраски индикатора осуществляется в определенном интервале pH .

Изменение окраски индикаторов связано с изменением их структуры.

Кислотно-основные индикаторы должны удовлетворять следующим требованиям:

- быть чувствительными, чтобы расход индикатора был как можно меньше;
- равновесие между обеими формами должно устанавливаться быстро;
- обе формы (или одна у одноцветных индикаторов) должны быть интенсивно окрашены;
- интервал перехода окраски индикатора не должен быть большим.

Наряду с индивидуальными индикаторами применяют их смеси с нейтральными красителями.

Окислительно-восстановительные (оксред-индикаторы) — это органические соединения, изменение окраски которых связано с процессами окисления и восстановления:

$$Ind_{ox} + ne \rightarrow Ind_{red}$$

Окисленная Ind_{ox} и восстановленная Ind_{red} формы имеют различную окраску. Область изменения окраски определяется в зависимости от потенциала системы как $\Delta x = EInd_{red} \pm 0{,}059/n$

Окраска индикатора должна меняться быстро и обратимо. Если индикатор реагирует медленно, то можно пропустить конечную точку титрования. Если же индикатор будет изменяться необратимо, то может не произойти резкого изменения окраски во всем объеме раствора. На изменение окраски оксред-индикаторов большое влияние играет pH растовра. Например: перманганат калия— в кислой среде.

Металлоиндикаторы (металлохромные индикаторы) используют в комплексометрическом титровании. Это красители, которые образуют с ионами металлов ($M^{л+}$) окрашенные комплексы MInd, менее стойкие, чем комплекс того же металла с ЭДТА. Краситель и его комплекс различаются по окраске. Интервал перехода окраски определяется в зависимости от константы устойчивости комплекса как $pX=pK_{yc}\pm1$. Изменение окраски происходит в тот момент, когда при титровании ЭДТА комплекс индикатора с металлом полностью разрушается, замещаясь более прочным комплексом металла с титрантом, и раствор приобретает окраску свободного индикатора.

Наиболее распространенными металлоиндикаторами являются эриохром черный Т (кислотный хромоген черный специальный или хромоген специальный ЕТ—00) и мурексид.

Осадительные индикаторы. По достижении точки эквивалентности основной реакции титрования начинается вторичная — выпадение осадка, образуемого индикатором с титрантом. Например, при осадительном титровании галогенидов (Cl^-, Br^-) по методу Мора индикатором служит K_2CrO_4 . Хромат-ионы образуют с титрантом $AgNO_3$ осадок кирпично-красного цвета Ag_2CrO_4 свидетельствующий об окончании реакции между галогенидом и $AgNO_3$.

Адсорбционные индикаторы отличаются от всех описанных тем, что изменение окраски происходит на поверхности коллоидно-дисперсной фазы. Такая фаза в процессе титрования адсорбирует ионы, находящиеся в растворе в избытке, заряжаясь положительно (при адсорбции катионов) или отрицательно (при адсорбции анионов). Присутствующие в растворе молекулы красителя-индикатора могут адсорбироваться под действием электростатических сил на заряженной поверхности осадка. При этом осуществляется деформация электронной системы молекулы и появляется определенная окраска. В точке эквивалентности происходит перезарядка поверхности осадка, определяемая избытком ионов титранта; при этом изменение заряда приводит к новой деформации электронной системы индикатора и его цвет меняется, что и указывает на окончание основной реакции.

Адсорбционные индикаторы применяются обычно при титровании по методу осаждения. Они действуют в определенном интервале значений pH и чувствительны к присутствию в растворе посторонних ионов.

Специфические индикаторы реагируют только с данным веществом. Например, в йодометрии специфический индикатор — крахмал; он образует с йодом смешанные адсорбционные и комплексные соединения (клатраты) ярко-синего цвета. Специфический индикатор на Fe^{3+} — роданид аммония, образующий с этими ионами комплексные соединения красной окраски. Таких индикаторов известно не много, но химики проводят постоянную работу по их изысканию и синтезированию. Синтез часто идет в направлении использования смешанных индикаторов, которые или содержат действующий реагент и индифферентный краситель, сужающий интервал перехода окраски индикатора и изменяющий его окраску, или представляют собой смесь нескольких индикаторов с совпадающими интервалами переходов.

Вычисления в титриметрическом анализе

В основе вычислений в объёмном анализе лежит принцип: *вещества реагируют друг с другом всегда в эквивалентных количествах.*Поэтому используют нормальную концентрацию. При одинаковых нормальностях растворы взаимодействуют равными объёмами, без остатка.

В точке эквивалентности произведение нормальности на объём раствора есть величина постоянная для обоих реагирующих веществ: $H_1V_1 = H_2V_2$

Ход вычисления зависит от того, выполняют ли титрование методом пипетирования или методом отдельных навесок.

Метод пипетирования состоит в том, что навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе, доводят объём до метки и берут ***1. Вычисление результатов при титровании по методу пипетирования***

При этом используют уравнение титрования $H_1V_1 = H_2V_2$.

Задача: В мерную колбу ёмкостью 100 мл перенесли 0,6504 г технической щавелевой кислоты, растворили и довели объём раствора до метки. Пипеткой брали по 10,00 мл полученного раствора и тировали 0,1026 н. раствором гидроксида натрия, расход которого в среднем составил 9,85 мл. Определите процентное содержание $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в техническом щавелевой кислоте.

Решение:

1.Вычислим нормальность раствора щавелевой кислоты по уравнению титрования: $H_1V_1 = H_2V_2$.

$$H_{H2C2O4 \cdot 2H2O} = 9{,}85 \cdot 0{,}1026/10{,}00 = 0{,}1011$$

2. Найдем содержание щавелевой кислоты в 100 мл раствора:

$$m = N \cdot Э \cdot V = 0{,}1011 \cdot 63{,}03 \cdot 0{,}1 = 0{,}6372 \text{ г.}$$

3. Вычислим содержание $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в %

0,6504 г	соответствует		100%
0,6372 г	»	»	x %

$x_{\%} = (0{,}6372 \cdot 100)/0{,}6504 = 97{,}97\%$

Ответ: 97,97%.

2. Вычисление результатов при титровании по методу отдельных навесок

В этом случае уравнение титрования не может быть использовано, так как навеску анализируемого вещества растворяют в произвольном объёме воды. Вычисляют результат исходя из того, что при титровании вещества взаимодействуют эквивалентными количествами.

Задача: Каково процентное содержание $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в образце щавелевой кислоты, если на титрование 0,1500 г его пошло 25,60 мл 0,09002 н. едкого натра?

Решение:

1.Определим количество эквивалентов едкого натра, которое содержится в 25,60 мл раствора:

$$n_э = N \cdot V/1000 = 0{,}09002 \cdot 25{,}60/1000 = 0{,}002305 \text{ моль}$$

2.Но при титровании один эквивалент вещества взаимодействует с одним эквивалентом другого, а это означает, что в реакции участвовало также 0,002305 моль щавелевой кислоты. Вычислим массу щавелевой кислоты по формуле:

$$m = n_э \cdot Э = 0{,}002305 \cdot 63{,}03 = 0{,}1453 \text{ г} H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$

3. Вычислим содержание $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в %

0,1500 г	образца	100%
0,1453 г	$H_2C_2O_4$	X %

$X_{\%} = (0{,}1453 \cdot 100)/0{,}1500 = 96{,}86\%$

Ответ: 96,86%.

3. Вычисление результатов при выражении концентрации раствора через титр по определяемому веществу

При массовых определениях одного и того же вещества используют этот способ. Вычислив однажды титр рабочего раствора по определяемому веществу, находят затем количество вещества простым умножением титра на затраченный объём раствора.

Титр по определяемому ($T_{B/A}$) показывает с какой массой (г) анализируемого вещества (А) реагирует с 1 мл стандартного раствора (В).

$$T_{B/A} = C_{н(B)} \cdot Э_{(A)}/1000 = T_{(B)} \cdot Э_{(A)}/Э_{(B)}$$

Задача: Вычислите титр рабочего раствора по определяемому веществу:

1н. NaOH; $T_{NaOH/H2SO4}$

Решение: $T_{NaOH/H2SO4} = 1 \cdot 49/1000 = 0{,}0490$ г/мл.

Это означает, что 1 мл рабочего раствора NaOH соответствует 0,0490 г оттитрованной серной кислоты.

Задача: Дан титр рабочего раствора. Найдите титр данного раствора по определяемому веществу – серной кислоте.

Решение: $T_{NaOH} = 0{,}004000$ г/мл; $T_{NaOH/H2SO4} = 0{,}004000 \cdot 49/40 = 0{,}0049$ г/мл

Задача: На титрование раствора H_2SO_4 израсходовано 5,00 мл раствора КОН с $T_{KOH/H2SO4} = 0{,}004900$г/мл. Определите массу серной кислоты в растворе.

Решение: m= $T_{KOH/H2SO4}$ •V= 0,004900 • 5,00= 0,0245 г. *Ответ*: 0,0245 г.

для титрования определенные (аликвотные) порции раствора с помощью пипетки.

По методу отдельных навесок каждую навеску анализируемого вещества растворяют в произвольном объёме воды и титруют весь полученный раствор.

Контрольные Вопросы:

1. Титриметрические методы анализа. Классификация методов.
2. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе.
3. Виды титриметрических определений: прямое, обратное, косвенное титрование.
4. Способы выражения концентраций растворов в титриметрии.
5. Эквивалент. Молярная масса эквивалента.
6. Точка эквивалентности и конечная точка титрования.

Рекомендуемая литература:

1. Никитина, Н. Г. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебник и практикум для вузов / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина; под редакцией Н. Г. Никитиной. — 5-е изд., испр. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 451 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-18193-7. — Текст: электронный. - URL: https://urait.ru/bcode/582531/p.1

2. Апарнев, А. И. Аналитическая химия: учебное пособие для вузов / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 77 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-17110-5. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. с. 60 — URL: https://urait.ru/bcode/585257/p.60.

3. Александрова, Э. А. Химические методы анализа: учебник и практикум для вузов / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2025. — 533 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-17719-0. — Текст: электронный. — URL: https://urait.ru/bcode/560067/p.304

4. Смагин, В. П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / В. П. Смагин, Л. В. Щербакова, Е. А. Лейтес [и др.]. — Санкт-Петербург: Лань, 2026. — 208 с. — ISBN 978-5-507-53579-8. — Текст: электронный. — URL: https://e.lanbook.com/book/510238