

Титриметрический метод анализа

- Основные понятия
- Классификация титриметрических методов

Пискунова Марина Сергеевна
заведующий кафедрой общей химии ФГБОУ ВО
«ПИМУ» Минздрава России, к.х.н., доцент



Титриметрический метод анализа – метод анализа, в котором измеряют объем реагента, израсходованный на реакцию взаимодействия с определяемым веществом.

газоволюмометрический
объем газа

ликвидоволюмометрический
объем жидкости

Титриметрический анализ основан на **точном** измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.





Классификация титриметрических методов:

- **кисотно-основные;**

Методы нейтрализации – алкалиметрия и ацидометрия.

- **окислительно-восстановительные;**

Методы оксидиметрии – перманганатометрия, йодометрия, нитритометрия, броматометрия...

- **осаждения;**

Методы осаждения – аргентометрия, меркурометрия...

- **комплексообразования;**

Методы комплексообразования – меркуриметрия, комплексонометрия.





Концентрацию растворов выражают через **титр**

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{p-ра}}, \text{ г/мл}$$

или пользуются **молярной концентрацией эквивалентов (нормальностью)**.

$$C(f_{\text{экв}}X) = \frac{n(f_{\text{экв}}X)}{V_{p-ра}} = \frac{m(X)}{M(f_{\text{экв}}X) \cdot V_{p-ра}} = \frac{m(X)}{f_{\text{экв}} \cdot M(X) \cdot V_{p-ра}}, \text{ моль/л}$$

$$C(f_{\text{экв}}X) = \frac{C(X)}{f_{\text{экв}}}$$

$$T(X) = \frac{C(X) \cdot M(X)}{1000}$$

$$T(X) = \frac{C(f_{\text{экв}}X) \cdot M(f_{\text{экв}}X)}{1000}$$



Эквивалент – реальная или условная частица вещества, в кислотно-основной реакции соответствующая одному протону H^+ (или гидроксид-иону OH^-), а в окислительно-восстановительном титровании соответствующая одному электрону.

ИЛИ

Эквивалентом вещества называют такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Эквивалентной массой $m_{\text{э}}$ (молярной массой эквивалента M ($f_{\text{эКВ}} X$)) называют массу одного моль эквивалентов вещества или элемента.



Эквивалентная масса элемента равна молярной массе атома элемента, деленной на валентность:

$$m_{\text{э}}(X) = \frac{A(X)}{\text{валентность}}, \text{ г/моль}$$

Например

HCl Эквивалент хлора равен 1 моль атомов хлора.

$$m_{\text{э}}(\text{Cl}) = \frac{A(\text{Cl})}{1} = 35,5 \text{ г/моль}$$

H₂O На 1 моль атомов водорода приходится 1/2 моль атомов кислорода. Значит, эквивалент кислорода равен 1/2 моль атомов кислорода.

$$m_{\text{э}}(\text{O}) = \frac{A(\text{O})}{2} = 8 \text{ г/моль}$$

NH₃ На 1 моль атомов водорода приходится 1/3 моль атомов азота. Значит, эквивалент азота равен 1/3 моль атомов азота.

$$m_{\text{э}}(\text{N}) = \frac{A(\text{N})}{3} = 4,67 \text{ г/моль}$$



Эквивалентная масса сложного вещества определяется природой этого сложного вещества.

Оксиды

Эквивалентная масса оксида равна молярной массе оксида, деленной на валентность и число атомов элемента, образующего оксид:



$$m_3(\text{оксида}) = \frac{M(\text{оксида})}{\text{валентность} \cdot \text{число атомов}}, \text{ г/моль}$$
$$m_3(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{3 \cdot 2} = \frac{102}{6} = 17 \text{ г/моль}$$
$$M\left(\frac{1}{6}\text{Al}_2\text{O}_3\right) \quad \begin{array}{l} \text{эквивалент} - \frac{1}{6}\text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{фактор эквивалентности} - \frac{1}{6} \end{array}$$

Фактор эквивалентности – доля реальной или условной частицы вещества, в кислотно-основной реакции соответствует одному протону H^+ .

$$f_{\text{экв}}(\text{X}) = \frac{1}{Z}$$

Кислоты



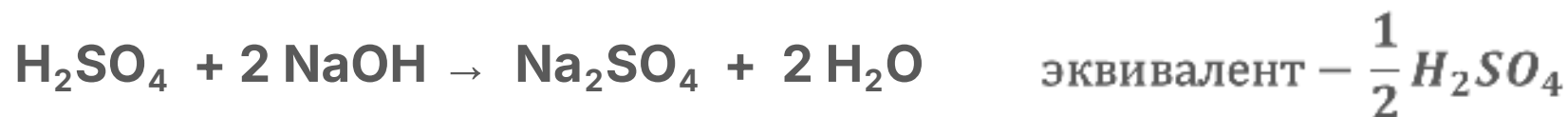
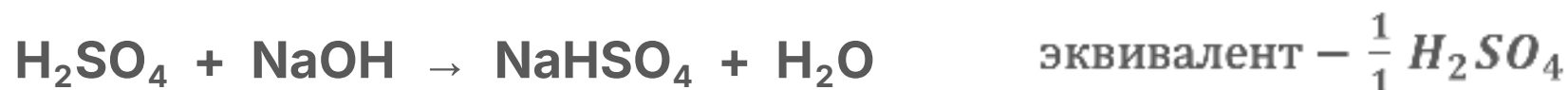
Эквивалент, фактор эквивалентности и молярная масса эквивалентов кислот определяется **основностью кислот (числом H^+)**.

$$f_{\text{экв}}(\text{КИСЛОТЫ}) = \frac{1}{\text{ОСНОВНОСТЬ КИСЛОТЫ}}$$

$$M(f_{\text{экв}}X) = f_{\text{экв}} \cdot M(X) \quad , \text{ г/моль}$$

	НСl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
фактор эквивалентности –	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$

Для **многоосновных кислот** фактор эквивалентности зависит от реакции, протекающей в данный момент.



Основания



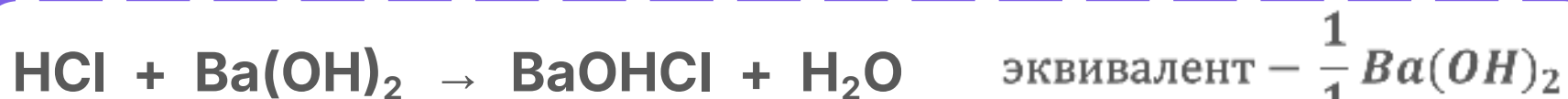
Эквивалент, фактор эквивалентности и молярная масса эквивалентов оснований определяется **кислотностью оснований (числом OH^-)**.

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{основания}) = \frac{1}{\text{кислотность основания}}$$

$$M(f_{\text{ЭКВ}}X) = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M(X) \text{ , г/моль}$$

	КОН	Ba(OH)₂	Al(OH)₃
фактор эквивалентности –	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$

Для многокислотных оснований фактор эквивалентности зависит от реакции, протекающей в данный момент.





Соли

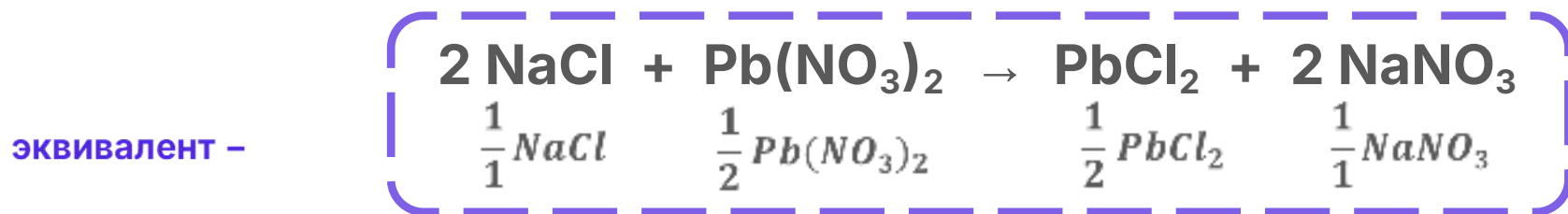
Эквивалент, фактор эквивалентности и молярная масса эквивалентов солей определяется **валентностью и числом атомов металла**.

$$f_{\text{экв}}(\text{соли}) = \frac{1}{\text{валентность} \cdot \text{число ат. мет.}}$$
$$M(f_{\text{экв}}X) = f_{\text{экв}} \cdot M(X) \text{ , г/моль}$$



фактор эквивалентности –	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$
--------------------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

В обменных реакциях фактор эквивалентности определяется количеством обменявшихся однозарядных ионов.





Титрованный или стандартный раствор – раствор, концентрация которого известна с высокой точностью.

**Первичные стандартные
растворы
(приготовленные)**

получают растворением
навески исходных веществ.

**Вторичные стандартные
растворы
(установленные)**

- растворы, концентрацию
которых устанавливают в
процессе титрования.



Требования к исходным веществам:

1. Состав точно отвечает химической формуле. Должны легко очищаться от примесей.
2. Вещество и его раствор должны быть устойчивы на воздухе при комн. темп. (не поглощать воду и CO_2).
3. Вещество не должно претерпевать изменений при высушивании.
4. Вещество должно обладать по возможности большой молекулярной массой.
5. Вещество должно быть доступно.
6. Реакция с ним должна протекать быстро, стехиометрично и количественно.



Примеры исходных веществ:

щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

карбонат натрия Na_2CO_3

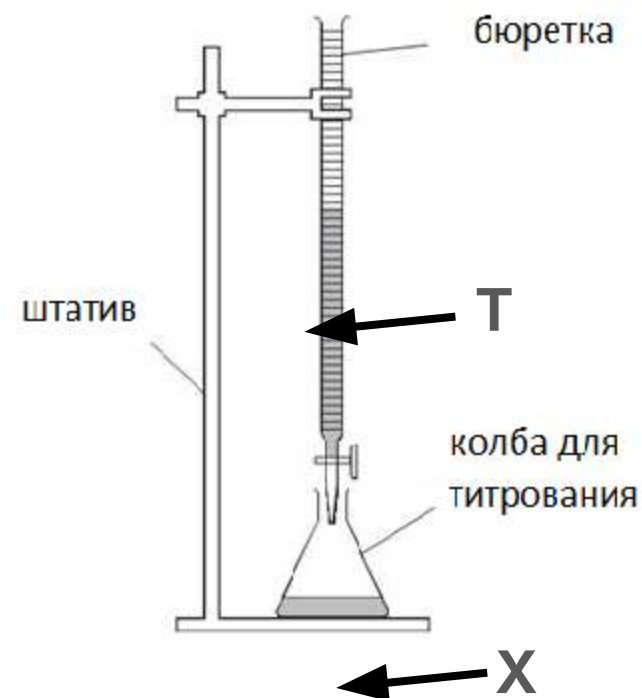
бифталат калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

В основе титриметрического анализа лежит **титрование**.

Титрование – процесс последовательного добавления небольших порций одного раствора к известному объему или массе другого вещества.

Титрующий раствор называют рабочим раствором или титрантом.





Титрование основано на **законе эквивалентов**:

Вещества взаимодействуют друг с другом, а продукты реакций образуются в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству определяемого вещества, называют **точкой эквивалентности (т.э.)** или **стехиометричности**.

Т.Э. экспериментально определяют **визуально** (с индикаторами) или инструментально и называют конечной точкой титрования (ктт).

В общем случае ктт **не совпадает** с теоретической т.э.



В титриметрическом анализе может быть использована **не любая** химическая реакция.

Реакции, применяемые в титриметрии, должны удовлетворять **следующим основным требованиям:**

- 1) реакция должна протекать количественно, т.е. **константа равновесия** реакции должна быть достаточно велика;
- 2) реакция должна протекать с **большой скоростью;**
- 3) реакция **не должна осложняться** протеканием побочных процессов;
- 4) реакция должна быть **стехиометрична;**
- 5) должен существовать способ определения **окончания реакции.**

Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из этих требований, она **не может** быть использована в титриметрии.



Классификация титриметрических методов по:

- 1) типу реакции;**
- 2) способу проведения титрования и расчету;**
- 3) способу контроля за т.э.**



В титриметрии используют следующие **типы реакций**:

- **кисотно-основные;**

Методы нейтрализации – алкалиметрия и ацидометрия.

- **окислительно-восстановительные;**

Методы оксидиметрии – перманганатометрия, йодометрия, нитритометрия, броматометрия и др.

- **осаждения;**

Методы осаждения – аргентометрия, меркурометрия...

- **комплексообразования;**

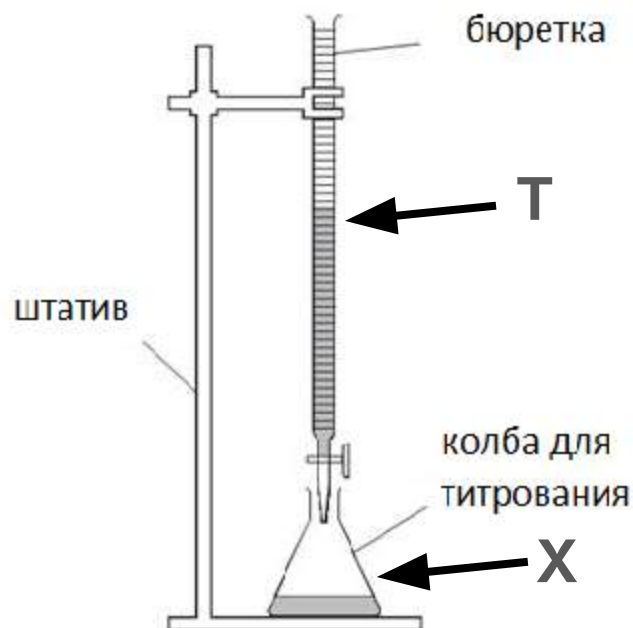
Методы комплексообразования – меркуриметрия, комплексонометрия.

По способу выполнения титрования различают:

- 1) прямое;
- 2) обратное;
- 3) заместительное.



В методах прямого титрования аликвота определяемого вещества X непосредственно реагирует с титрантом T.



$$n(f_{\text{ЭКВ}} X) = n(f_{\text{ЭКВ}} T)$$

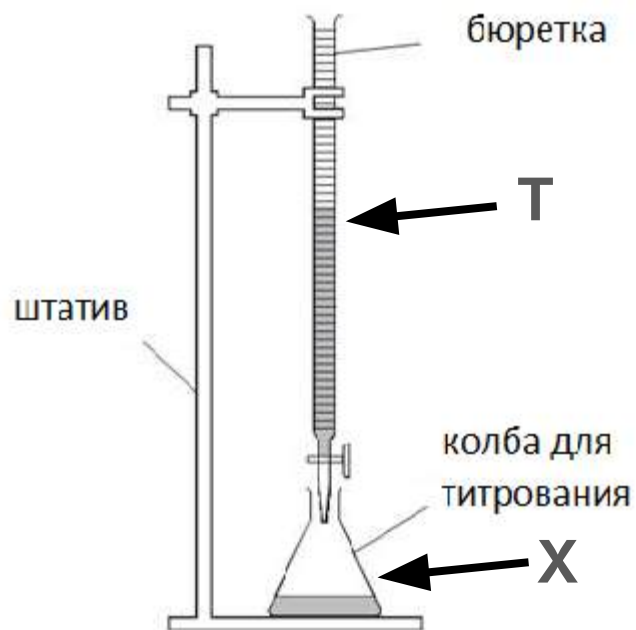
$$C(f_{\text{ЭКВ}} X) \cdot V(X) = C(f_{\text{ЭКВ}} T) \cdot V(T)$$

Метод пипетирования

Если титруют точный объем титранта раствором определяемого вещества, это **реверсивное титрование**.



В методах прямого титрования аликвота определяемого вещества X непосредственно реагирует с титрантом T .



$$n(f_{\text{ЭКВ}} X) = n(f_{\text{ЭКВ}} T)$$

$$\frac{m(X)}{M(f_{\text{ЭКВ}} X)} = C(f_{\text{ЭКВ}} T) \cdot V(T)$$

Метод отдельных навесок



Если скорость реакции **мала**, или **не удастся** подобрать индикатор, или есть **побочные эффекты**, используют **обратное титрование**.

Здесь применяют два рабочих раствора – **основной** и **вспомогательный**.

Сначала к аликвоте анализируемого раствора добавляют заранее известный **избыток титранта T**.

Через некоторое время непрореагировавший титрант оттитровывают другим подходящим **титрантом T₁**.



$$n(f_{\text{экв}} X) = n(f_{\text{экв}} T)_{\text{прореаг}}$$

$$n(f_{\text{экв}} X) = n(f_{\text{экв}} T_{\text{изб}}) - n(f_{\text{экв}} T_{\text{ост}})$$

$$n(f_{\text{экв}} T_{\text{ост}}) = n(f_{\text{экв}} T_1)$$

$$n(f_{\text{экв}} X) = n(f_{\text{экв}} T_{\text{изб}}) - n(f_{\text{экв}} T_1)$$



Если реакция **нестехиометрична** или протекает **медленно**, то используют **заместительное титрование**.

К определяемому веществу добавляют специальный **реагент Р**, вступающий с ним в реакцию.

Через некоторое время образовавшийся **продукт П** оттитровывают другим подходящим **титрантом Т**.



$$n(f_{\text{экв}} X) = n(f_{\text{экв}} \Pi) = n(f_{\text{экв}} T)$$

$$n(f_{\text{экв}} X) = n(f_{\text{экв}} T)$$



Если титровали только **аликвоту** анализируемого раствора, то **исходное количество** определяемого вещества находим с учетом объема колбы и аликвоты.

$$n(f_{\text{экв}} X)_{\text{исх}} = n(f_{\text{экв}} X) \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}}$$

На практике часто пользуются **поправочным коэффициентом k**.

$$k = \frac{C_{\text{практ}}}{C_{\text{теоретич}}}$$

Помимо нормальности и титра используют титр рабочего по определяемому.

$$T\left(\frac{\text{раб}}{\text{опр}}\right) = T\left(\frac{T}{X}\right) = \frac{C(f_{\text{экв}} T) \cdot M(f_{\text{экв}} X)}{1000}, \text{ г/мл}$$

Титриметрический метод анализа

- Основные понятия
- Классификация титриметрических методов

ОСТАЛИСЬ ВОПРОСЫ?