

# РАСЧЕТЫ РЕЗУЛЬТАТОВ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

## Приёмы титрования анализируемого вещества

Титрование, как при определении концентрации растворов, так и при выполнении количественных определений можно проводить двумя приемами: **методом отдельных навесок** и **методом пипетирования**.

**В методе отдельных навесок** берут отдельные, близкие по величине навески анализируемого вещества и, растворив каждую из них в произвольном объеме воды, целиком титруют. Для расчета **массы анализируемого вещества** используют **закон эквивалентов**:

$$m_{\text{опр в-во}} = \frac{(C_H \cdot V)_T \cdot M_{\text{ЭКВ(опр в-во)}}}{1000} \quad (1)$$

$C_{H(\text{опр в})}$ ,  $C_{H(m)}$  – молярные концентрации эквивалентов растворов определяемого вещества и титранта

$V_{(\text{опр в})}$ ,  $V_{(m)}$  – объемы растворов определяемого вещества и титранта

$m_{(\text{опр в})}$  – масса определяемого вещества

$M_{\text{ЭКВ(опр в)}}$  – молярная масса определяемого вещества

**В методе пипетирования** для титрования берут не весь раствор, а только часть его (*аликвоту*), отмеренную пипеткой.

При определении **концентрации анализируемого раствора** используют **закон эквивалентов**:

$$(C_H \cdot V_{\text{ал}})_{\text{опр в-во}} = (C_H \cdot V)_T \quad (2)$$

Для расчета **массы анализируемого вещества** вводится коэффициент разбавления – отношение объема мерной колбы ( $V_K$ ) к объему аликвотной части раствора ( $V_{\text{ал}}$ ), взятой для анализа:

С учетом, что для определяемого вещества

$$C_H = \frac{n_{\text{ЭКВ}}}{V_K} = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}} \cdot V_K} \quad (3)$$

Тогда, подставив (3) в (2) получают

$$m_{\text{опр в-во}} = \frac{(C_H \cdot V)_T \cdot M_{\text{ЭКВ(опр в-во)}}}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_{\text{ал}}} \quad (4)$$

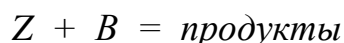
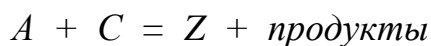
## Способы титрования анализируемого вещества

В титриметрическом анализе различают **три способа** титрования: **прямое, косвенное и обратное**.

**Прямое титрование.** Основано на том, что к определенному объему раствора определяемого компонента по каплям приливают из бюретки стандартный раствор титранта. Окончание реакции узнают по изменению окраски индикатора или другим способом. Зная концентрацию раствора титранта и его количество, израсходованное на реакцию с определяемым веществом, можно легко вычислить содержание вещества (массу или концентрацию).

- для **метода отдельных навесок** по формуле (1)
- для **метода пипетирования** по формулам (2) и (4)

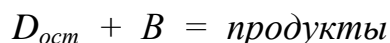
**Косвенное титрование.** В некоторых случаях прибегают к особому приему титрования, называемому косвенным, или титрованием заместителя. Этот прием состоит в том, что к определенному объему анализируемого раствора (A) прибавляют избыток вспомогательного реагента (C) произвольного объема, реагирующий с определяемым компонентом с выделением эквивалентного количества нового вещества – заместителя (Z), которое оттитровывают раствором титранта (B).



По закону эквивалентов  $n_{\text{опр в-во}}(A) = n_{\text{всп р-т}}(D) = n_{\text{т}}(B)$

- для **метода отдельных навесок** по формуле (1)
- для **метода пипетирования** по формулам (2) и (4)

**Обратное титрование.** Если по каким-либо причинам прямое титрование невозможно (например, из-за малой скорости реакции), то применяют метод обратного титрования (*титрование по остатку*). Этот прием состоит в том, что к определенному объему раствора определяемого компонента (A) приливают точно измеренный объем стандартного раствора (D), взятый в избытке. Остаток не вошедшего в реакцию стандартного раствора ( $D_{\text{изб}}$ ) оттитровывают раствором титранта (B).



По закону эквивалентов  $n_{\text{станд р-р (D)}} = n_{\text{опр в-во (A)}} + n_{\text{т (B)}}$ ,

тогда  $n_{\text{опр в-во (A)}} = n_{\text{станд р-р (D)}} - n_{\text{т (B)}}$

- для **метода отдельных навесок** по формуле

$$m_{\text{опр в-во}} = \frac{[(C_H \cdot V)_{\text{станд р-р}} - (C_H \cdot V)_{\text{т}}] \cdot M_{\text{ЭКВ(опр в-во)}}}{1000} \quad (5)$$

- для **метода пипетирования** по формуле

$$m_{\text{опр в-во}} = \frac{[(C_H \cdot V)_{\text{станд в-во}} - (C_H \cdot V)_{\text{т}}] \cdot M_{\text{ЭКВ(опр в-ов)}}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{ал}}} \quad (6)$$

Если точность анализа не ограничивается заранее, то *концентрация вычисляется до четвертой значащей цифры после запятой, процентное содержание – до сотых долей*. Каждый результат не может быть точнее, чем это позволяют измерительные приборы, и математическими расчетами точность анализа повысить нельзя. Лишние цифры рекомендуется округлять.

**Пример 1.** Для определения содержания  $Na_2CO_3$  в содовом плаве его навеску массой 1,1000 г растворили в воде и полученный раствор оттитровали в присутствии индикатора метилового-оранжевого раствором  $H_2SO_4$  с концентрацией 0,5012 Н. Чему равна массовая доля соды, если на ее титрование, израсходовано 35,00 см<sup>3</sup> кислоты?

*Решение:* Из условия задачи видно, что определение проведено способом прямого титрования, а прием - метод отдельных навесок.

При титровании с индикатором метиловым-оранжем сода оттитровывается по реакции (титрование по двум ступеням,  $f(Na_2CO_3) = 1/2$ ):



Рассчитываем массу по формуле (1):

$$m_{Na_2CO_3} = \frac{(C_H \cdot V)_{H_2SO_4} \cdot M_{\text{ЭКВ}(Na_2CO_3)}}{1000} = \frac{0,5012 \cdot 35 \cdot 106 \cdot 1/2}{1000} = 0,9297 \text{ г}$$

Содержание соды в содовом плаве рассчитываем по формуле:

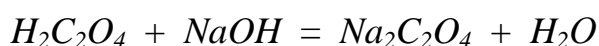
$$\omega_{Na_2CO_3} = \frac{m_{Na_2CO_3}}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 \% = \frac{0,9297}{1,1000} \cdot 100 = 84,52 \%$$

**Пример 2.** Навеску  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  массой 1,4500 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. На титрование 10,00 мл полученного раствора израсходовали 12,48 мл  $NaOH$ . Определить молярную концентрацию раствора  $NaOH$  и его титр.

*Решение:* Из условия задачи видно, что определение проведено способом прямого титрования, а прием - метод пипетирования.

Взвешиваемое вещество является кристаллогидратом, поэтому при расчете молярной массы вещества учитываем молярную массу воды.

При титровании щавелевая кислота оттитровывается по реакции (титрование по двум ступеням,  $f(H_2C_2O_4) = 1/2$ ):



Молярную концентрацию титранта рассчитываем массу по формуле (4)

$$C_{H(NaOH)} = \frac{m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot 1000}{V_{NaOH} \cdot M_{\text{ЭКВ}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}} \cdot \frac{V_{ал}}{V_к} = \frac{1,45 \cdot 1000}{12,48 \cdot 126 \cdot 1/2} \cdot \frac{10}{250} = 0,0738 \text{ Н}$$

$$C_{M(NaOH)} = C_{H(NaOH)} = 0,0738 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}, \text{ поскольку } f_{NaOH} = 1$$

$$T_{NaOH} = \frac{C_{H(NaOH)} \cdot M_{\text{ЭКВ}(NaOH)}}{1000} = \frac{0,0738 \cdot 40 \cdot 1}{1000} = 0,002952 \text{ г/мл}$$

**Пример 3.** При определении содержания  $CaO$  в образце мела навеску массой 0,1500 г обработали 50,00 мл 0,1000 Н  $HCl$ , избыток кислоты оттитровали 10,00 мл 0,1000 Н  $NaOH$ . Вычислить массовую долю  $CaO$  в образце мела.

*Решение:* Из условия задачи видно, что определение проведено способом обратного титрования, а прием - метод отдельных навесок. При этом протекают следующие реакции, причем  $f(CaO) = 1/2$ :



Рассчитываем массу по формуле (5):

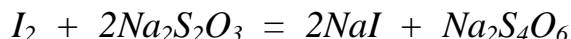
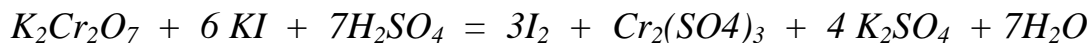
$$m_{CaO} = \frac{[(C_H \cdot V)_{HCl} - (C_H \cdot V)_{NaOH}] \cdot M_{\text{ЭКВ}(CaO)}}{1000}$$

$$m_{CaO} = \frac{(0,1 \cdot 50 - 0,1 \cdot 10) \cdot 56 \cdot 1/2}{1000} = 0,1120 \text{ г}$$

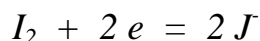
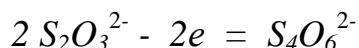
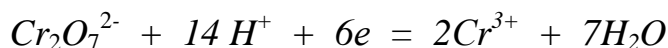
$$\omega_{CaO} = \frac{m_{CaO}}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 \% = \frac{0,1120}{0,1500} \cdot 100 = 74,67 \%$$

**Пример 4.** К 0,5586 г  $K_2Cr_2O_7$  в кислой среде добавили  $KI$ . Выделившийся йод оттитровали тиосульфатом натрия; на титрование израсходовано 10,7 мл  $Na_2S_2O_3$ . Вычислить молярную концентрацию эквивалента тиосульфата натрия и титр.

*Решение:* Из условия задачи видно, что определение проведено способом заместительного титрования, а прием - метод отдельных навесок. При этом протекают следующие окислительно-восстановительные реакции:



Молярную массу эквивалента и фактор эквивалентности определяемого вещества и титранта находят из полуреакций:



Соответственно,  $f(K_2Cr_2O_7) = 1/6$ ,  $f(Na_2S_2O_3) = 1$  и  $f(I_2) = 1/2$ .

Рассчитываем концентрацию титранта по формуле (1):

$$C_{H(Na_2S_2O_3)} = \frac{m_{K_2Cr_2O_7} \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}}(K_2Cr_2O_7) \cdot V_{Na_2S_2O_3}} = \frac{0,5586 \cdot 1000}{294 \cdot \frac{1}{6} \cdot 10,7} = 1,065 \text{ мольЭКВ/л}$$

$$T_{Na_2S_2O_3} = \frac{C_{H(Na_2S_2O_3)} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(Na_2S_2O_3)}{1000} = \frac{1,065 \cdot (158) \cdot 1}{1000} = 0,1683 \text{ г/мл}$$