

ЛЕКЦИЯ 4

Методы количественного химического анализа



Методы количественного химического анализа



z_1, z_2, z_3 – стехиометрические коэффициенты

В основе любого химического метода количественного анализа, лежит проведение химической реакции

Гравиметрический (весовой анализ)

Масса продукта реакции

- 1) высокая точность определений (относительная погрешность анализа составляет менее 0,1%);
- 2) широкий диапазон определяемых концентраций;
- 3) отсутствие необходимости градуировки по стандартным образцам

- Недостатки*
- 1) трудоемкость аналитических операций;
 - 2) длительность анализа (от нескольких часов до нескольких суток)

Газоволуменметрический (газовый анализ)

Объем выделившегося газа

- 1) сравнительная простота используемого оборудования;
- 2) достаточно высокая экспрессность (длительность анализа не превышает 1 часа)

- 1) достаточно большая относительная погрешность (до 5%);
- 2) сравнительно большой порог чувствительности (10^{-2} моль/д или 0,1%);
- 3) сильное влияние условий эксперимента (температура, давление)

Титриметрический (объемный анализ)

Объем реагента (титранта), вступившего в реакцию

- 1) достаточно высокая точность определений (относительная погрешность анализа составляет 0,1 + 1%);
- 2) быстрота определения (высокая экспрессность);
- 3) простота используемого оборудования

- 1) сравнительно большой порог чувствительности (10^{-2} моль/д или 0,1%);
- 2) необходимость проведения стандартизации титранта (установления его точной концентрации)

Аналитический сигнал

Достоинства

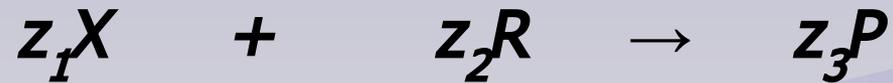
Недостатки

**Схема
проведения
гравиметрического
анализа**



Титриметрические методы

Основы титриметрических методов



Для использования в титриметрическом анализе, химические реакции должны протекать:

- 1) стехиометрично, т.е. в соответствии с уравнением химической реакции;
- 2) быстро;
- 3) количественно, т.е. химическое равновесие должно быть смещено в сторону образования продуктов реакции (выход продукта реакции должен составлять не менее 99,9 %);
- 4) точка эквивалентности должна фиксироваться надежным, простым и быстрым способом (наиболее часто - с помощью соответствующих индикаторов).

Типы химических реакций

кисотно-основные (нейтрализации)

окислительно-восстановительные

комплексобразования

осаждения

Методы титриметрии

кислотно-основного титрования

окислительно-восстановительного титрования

комплексиметрического титрования

осадительного титрования



Титриметрический метод анализа (титриметрия) основан на измерении объема титранта, пошедшего на реакцию с определяемым веществом.

В качестве **титрантов** обычно используют растворы реагентов с точно известной концентрацией, которые называют **стандартными растворами**.

Процесс постепенного прибавления титранта из бюретки (по каплям) к раствору определяемого вещества называется **титрованием**.

Титрование проводят до достижения **точки эквивалентности (ТЭ)**, то есть такой точки, в которой количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству определяемого вещества, т.е. выполняется **закон эквивалентов или эквивалентных соотношений**.

Закон эквивалентов или эквивалентных соотношений

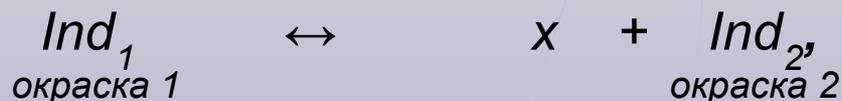
$$n\left(\frac{1}{z_2} X\right) = n\left(\frac{1}{z_1} R\right)$$

Для фиксирования ТЭ применяют индикаторы.

Индикаторы – это вещества, которые резко реагируют на изменение концентрации определяемого компонента или титранта вблизи точки эквивалентности. При этом они переходят в другую равновесную форму, изменяя окраску, люминесценцию или образуя осадок.

Точка, в которой наблюдается резкое изменение окраски индикатора и заканчивается процесс титрования, называется **конечной точкой титрования (КТТ)**.

Обычно индикаторы по своей природе идентичны либо определяемому веществу, либо титранту. Действие индикатора основано на смещении равновесия:



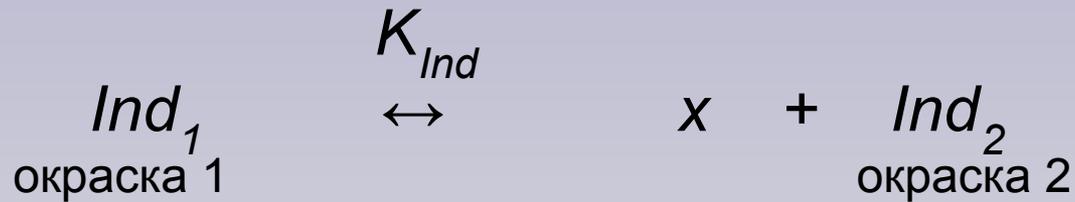
где x – продукт превращения индикатора, отражающий специфику реакции, в которой он участвует (табл. 4.1);

Ind_1, Ind_2' - две сопряженные формы индикатора.

Таблица 4.1 - Типы индикаторов

<p><i>Типы реакций, лежащие в основе титрования</i></p>	<p><i>Тип индикатора (примеры)</i></p>	<p>x</p>
<p>Кислотно-основные</p>	<p>Кислотно-основные индикаторы (метилоранжевый, фенолфталеин)</p>	<p>H⁺</p>
<p>Окислительно- восстановительные</p>	<p>Редокс-индикаторы (дифениламин, ферроин)</p>	<p>e⁻</p>
<p>Комплексообразования (комплексометрии)</p>	<p>Металл-индикаторы (эриохром черный Т, мурексид)</p>	<p>M⁺</p>

Свойства индикаторов



$$K_{Ind} = \frac{[x] \cdot [Ind_2]}{[Ind_1]}$$

прологарифмируем и заменим $(-\lg)$ на p : $px = pK_{Ind} + p \frac{[Ind_1]}{[Ind_2]}$

т.к. $[Ind_1]/[Ind_2]=10:1$ или $1:10$, то каждый индикатор имеет определенный **интервал перехода окраски (Δpx)** с границами $\Delta px = pK_{Ind} \pm 1$.

Индикатор характеризуют также величиной **pT – показателем титрования индикатора.**

Показатель титрования - это та величина pH , потенциала, либо pM , при достижении которых происходит резкое изменение окраски индикатора и титрование заканчивается (достигается конечная точка титрования).

Основные расчетные формулы титриметрии

Расчеты титриметрических определений основаны на использовании закона эквивалентов или эквивалентных соотношений:

$$n\left(\frac{1}{z_2} X\right) = n\left(\frac{1}{z_1} R\right)$$

Данное уравнение можно выразить через молярную концентрацию эквивалента определяемого вещества и титранта

$$C\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot V(X) = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R)$$

Данное выражение *называют основным уравнением титриметрии.*

Закон эквивалентов можно выразить и через массу определяемого вещества:

$$\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z_2} X\right)} = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R) \cdot 10^{-3}$$

Решив последнее выражение относительно $m(X)$, получим **вторую основную расчетную формулу титриметрии**:

$$m(X) = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R) \cdot M\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot 10^{-3}$$

которую используют для вычисления массы определяемого вещества (в граммах) в растворе, взятом для анализа (**метод отдельных навесок**).

В том случае, если используется **метод пипетирования (метод аликвотных частей)** и титруется только часть пробы (аликвота), в расчетную формулу необходимо ввести коэффициент, учитывающий данный эффект:

$$m(X) = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R) \cdot M\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}}} \cdot 10^{-3}$$

Способы титрования (Тт)

<i>Прямое титрование</i>	<i>Титрование по остатку (обратное титрование)</i>	<i>Титрование по заместителю</i>
<p>Тт основано на измерении объема титранта (R), затраченного на взаимодействие с определяемым веществом (X) по реакции</p>	<p>Тт проводят, когда прямое титрование невозможно. В этом случае выбирают вспомогательный реагент (вещество B), который способен взаимодействовать и с определяемым веществом X, и с титрантом R.</p>	<p>Тт применяют, когда нет подходящей реакции или индикатора для прямого титрования. К определяемому веществу X добавляют вспомогательный реагент B, с которым определяемое вещество образует эквивалентное количество нового соединения, называемого заместителем Y, образовавшийся заместитель оттитровывают раствором титранта</p>
$X + R \rightarrow P$	<p>1 стадия. $X + B(\text{избыток}) \rightarrow P + B(\text{остаток}),$ $B(\text{остаток}) + R \rightarrow P,$ измеряют $V_1(R)$.</p> <p>2 стадия. $B(\text{избыток}) + R \rightarrow P,$ измеряют $V_2(R)$.</p>	<p>$X + B \rightarrow P_1 + Y,$ $Y + R \rightarrow P_2,$ измеряют $V(R)$.</p>
<p>Массу анализируемого вещества находят по формуле</p>		
$m(X) = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R) \cdot M\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot 10^{-3}$	$m(X) = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) [V_2(R) - V_1(R)] \cdot M\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot 10^{-3}$	$m(X) = C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R) \cdot M\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot 10^{-3}, \text{ т.к.}$ $n\left(\frac{1}{z} X\right) = n\left(\frac{1}{z} Y\right) = n\left(\frac{1}{z} R\right)$

Метод кислотно-основного титрования

Протолитические равновесия

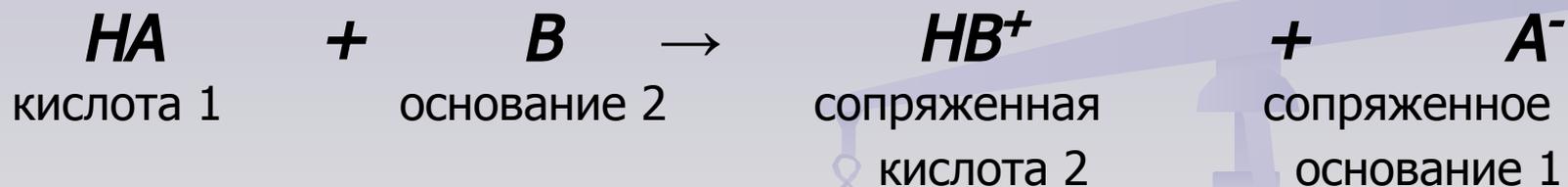
Современные представления о кислотах и основаниях:

1. Теория Аррениуса была создана в конце XIX века. Согласно теории Аррениуса кислотой является электронейтральное вещество, которое при растворении диссоциирует с образованием иона водорода (H^+), а основанием – вещество, которое диссоциирует с образованием гидроксид-иона (OH^-).

2. Теория Бренстеда и Лоури была разработана в 1923 году. В соответствии с ней кислота – вещество, способное отдавать протон, а основание – вещество, способное принимать протон.

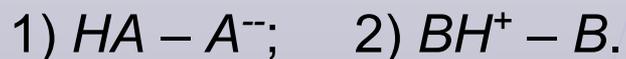
3. Теория Льюиса была также создана в 1923 году. Согласно теории Льюиса кислота – вещество, являющееся акцептором электронов, основание – донором электронов, а кислотно-основное взаимодействие сводится к образованию донорно-акцепторной связи.

Применительно к аналитической химии удобнее всего использовать теорию Брнстеда-Лоури. Обозначим кислоту, способную отдавать протон, как HA , основание – как B , уравнение реакции между ними можно записать следующим образом:



Данное уравнение показывает, что кислота и основание взаимосвязаны: каждой кислоте соответствует сопряженное основание, образующееся при отщеплении протона, а каждому основанию соответствует своя кислота, образующаяся в результате присоединения протона.

Сопряженную кислотно-основную пару называют протолитической парой. Примеры протолитических пар:



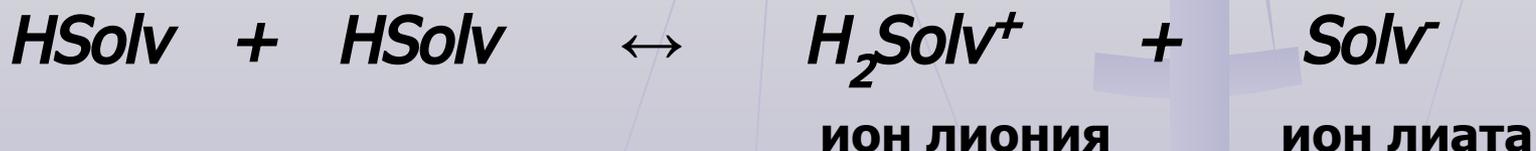
Кислоту и основание протолитической пары называют протолитами.

Некоторые соединения могут проявлять как свойства кислот, так и свойства оснований; их называют **амфипротными соединениями** или **амфолитами**. Типичным представителем амфолитов является вода.

Автопротолиз – протолитическая реакция между двумя молекулами амфипротного растворителя, одна из которых проявляет протонодонорные свойства (кислота), а другая – протоноакцепторные свойства (основание):



В общем случае:



Выражение для константы равновесия автопротолиза воды

$$K = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2} \quad \text{или} \quad K \cdot a_{H_2O}^2 = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}$$

При постоянной температуре в воде $a_{H_2O} = const$, поэтому произведение

$K \cdot a_{H_2O}^2$ тоже является постоянной величиной и называется

константой автопротолиза воды или ионным произведением воды и обозначается

$$K_{H_2O} \quad \text{или} \quad K_W$$

$$K_W = K_{H_2O} = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}$$

Поскольку в чистой воде $\gamma_{H_3O^+} = \gamma_{OH^-} = 1$

$$K_W = K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Из значения K_w получим, что при 25°C в водном растворе $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л (среда нейтральная). Если $[H^+] > 10^{-7}$ – среда кислая; при $[H^+] < 10^{-7}$ – среда щелочная.

Поскольку концентрация протонов (правильнее – ионов гидроксония) в абсолютных единицах очень мала, на практике пользуются величиной pH – водородным показателем:

$$pH = -\lg a_{H^+}, \text{ а точнее: } pH = -\lg a_{H_3O^+}$$

В упрощенной форме: $pH = -\lg[H^+]$; $pOH = -\lg[OH^-]$.

Поэтому константу автопротолиза воды или ионное произведение воды можно представить в следующем виде:

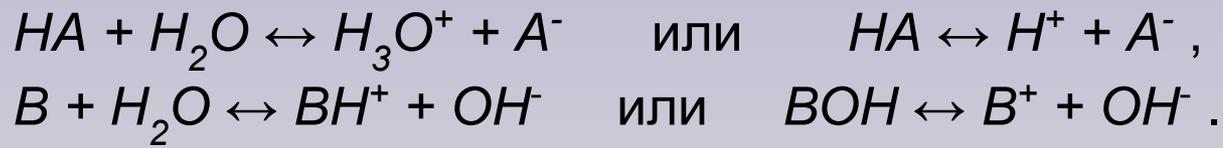
$$pH + pOH = 14 .$$

Откуда в нейтральной среде $pH = pOH = 7$;

если среда щелочная, то $pH > 7$;

в кислой среде $pH < 7$.

Кислоты (HA) и основания (BOH) в водных растворах способны диссоциировать на ионы:



В зависимости от способности к диссоциации различают сильные и слабые кислоты (основания).

Сильные кислоты и основания диссоциируют в растворах практически полностью, т.е. приведенные выше равновесия смещены вправо. В качестве примеров сильных кислот можно привести HCl , HNO_3 , $HClO_4$; сильных оснований: $NaOH$, KOH .

Слабые кислоты (основания) диссоциируют частично, т.е. в растворе устанавливается равновесие, которое можно охарактеризовать соответствующей константой диссоциации (ионизации) кислоты – K_A или основания – K_B :

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \qquad K_B = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$$

Чем больше константа диссоциации, тем сильнее проявляются свойства кислоты или основания.

$$pK_A = -\lg K_A \quad pK_B = -\lg K_B$$

pK_a (pK_b) – показатель силы кислоты (основания):

чем больше pK_a (pK_b), тем слабее кислота (основание).

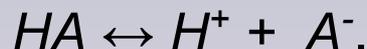
Между константами одной протолитической пары в одном и том же растворителе существует взаимосвязь через константу автопротолиза растворителя. Для водных растворов:

$$K_A \cdot K_B = 10^{-14} \quad \text{или} \quad pK_A + pK_B = 14 .$$

Чем больше $pK_{A'}$, тем слабее кислота и тем сильнее сопряженное с ним основание.

Вычисление pH растворов сильных кислот и оснований

В водном растворе сильной кислоты имеет место равновесие :



С целью упрощения записей введем следующие обозначения:

$C(HA)$ – общая концентрация кислоты (моль/л),

$C(H^+)$ – общая концентрация протонов (моль/л),

$[H^+]$ – равновесная концентрация протонов (моль/л).

Так как кислота сильная, и она практически полностью диссоциирует в растворе, то:

$$C(H^+) = [H^+] = C(HA).$$

Следовательно, pH раствора сильной кислоты можно вычислить по формуле:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C(HA), \quad \text{т.е.} \quad \mathbf{pH = -\lg C(HA)}.$$

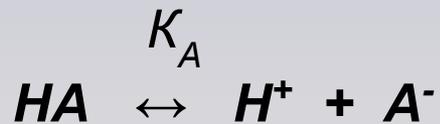
Для сильных оснований:

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C(BOH), \quad \text{т.е.} \quad \mathbf{pOH = -\lg C(BOH)}.$$

Учитывая, что $pH = 14 - pOH$, получим: $pH = 14 + \lg C(BOH)$.

Вычисление pH растворов слабых кислот и оснований

Пусть HA – слабая кислота, которая диссоциирует в водном растворе частично. При этом устанавливается равновесие, которое характеризуется соответствующей константой диссоциации (ионизации) кислоты – K_A :



Обозначим общую концентрацию слабой кислоты – $C(HA)$, а равновесную концентрацию (точнее – активность) ионов водорода через x , причем $x = [H^+] = [A^-]$.

Подставим соответствующие обозначения в формулу, отвечающую константе диссоциации слабой кислоты:

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{x \cdot x}{C(HA) - x}$$

Поскольку $C(HA) \gg x$, то $C(HA) - x \approx C(HA)$, тогда уравнение можно упростить :

$$K_A = \frac{x^2}{C(HA)}, \text{ откуда } x = [H^+] = \sqrt{K_A \cdot C(HA)}$$

При отрицательном логарифмировании выражения получим уравнение для вычисления pH в растворах слабых кислот:

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \lg C(HA)$$

Проведя аналогичные рассуждения для слабого основания, с общей концентрацией $C(BOH)$, получим:

$$pOH = \frac{1}{2} pK_B - \frac{1}{2} \lg C(BOH)$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_B + \frac{1}{2} \lg C(BOH)$$

Вопросы для самопроверки по теме

1. Раскройте сущность титриметрического метода анализа. Перечислите типы реакций, применяемых в титриметрии, и требования, предъявляемые к ним.
2. Дайте определения понятиям: *титрование*, *титрант*, *точка эквивалентности*, *конечная точка титрования*, *степень оттитровывания*, *кривая титрования* и *скачок титрования*.
3. Сформулируйте закон, лежащий в основе титриметрических методов, и приведите основные расчетные формулы титриметрии.
4. Расскажите о способах фиксирования точки эквивалентности. С какой целью в титриметрии используют индикаторы? Какие типы индикаторов Вы знаете? Что характеризует *интервал перехода окраски индикатора* и *показатель титрования индикатора*? Сформулируйте принцип выбора индикаторов при титровании.
5. Расскажите о способах приготовления титрантов. Приведите основные расчетные формулы, применяемые для этой цели.
6. Каким образом, и с какой целью проводится процедура стандартизации титрантов? Что такое *фиксанал*, и для чего он используется?
7. Перечислите требования, которым должны отвечать вещества, используемые в качестве *первичных стандартов (установочных веществ)*.
8. Опишите основные способы титрования (*прямое*, *обратное* или *титрование по остатку* и *титрование заместителя*). Каким образом проводят расчеты результатов титриметрических определений при использовании этих методов?
9. Опишите основные приемы титрования с использованием метода отдельных навесок и метода пипетирования.
10. Перечислите преимущества и ограничения титриметрических методов анализа.