

Растворы.

Способы выражения
концентрации
растворенного
вещества.

Способы выражения концентрации

Концентрация – соотношение между количеством растворенного вещества и растворителя или количеством растворенного вещества и всего раствора

Способы выражения концентрации растворов

- **Массовая доля (ω)** – отношение массы растворенного вещества к массе раствора $\omega_i = \frac{m_i}{\sum_{k=1}^j m_k} \cdot 100$
- **Объемная доля (φ)** – отношение объема растворенного вещества к объему раствора $\varphi_i = \frac{v_i}{\sum_{k=1}^j v_k} \cdot 100$
- **Молярная доля (X)** – отношение числа молей растворенного вещества к сумме числа молей всех компонентов раствора $X_i = \frac{v_i}{\sum_{k=1}^j v_k} \cdot 100$
- **Молярная концентрация (молярность) (C_M , моль/л)** – число моль растворенного вещества в одном литре раствора
- **Нормальная концентрация или молярная концентрация эквивалента (нормальность) (C_N , моль экв/л)** – число моль эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в одном литре раствора **1 м р-р H_2SO_4 = 2 н р-р H_2SO_4**
- **Титр (C_T , мг/мл или г/мл)** – масса растворенного вещества, содержащаяся в одном миллилитре раствора
- **Моляльность (C_m , моль/кг)** – число моль растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum_{k=1}^j m_k} \cdot 100$$

$$\varphi_i = \frac{v_i}{\sum_{k=1}^j v_k} \cdot 100$$

$$X_i = \frac{v_i}{\sum_{k=1}^j v_k} \cdot 100$$



СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ

- **молярная доля** (x_B) — отношение числа молей данного компонента к сумме молей всех компонентов раствора:

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2), \quad N_2 = n_2 / (n_1 + n_2),$$

- **массовая доля** (ω_B) — отношение массы растворенного вещества к массе всего раствора (в % — число граммов растворенного вещества в 100 г раствора):

$$\omega_B = m_B / m_{p-pa}$$

- **титр** (T_B) — число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ

Наиболее часто употребляют следующие способы выражения концентрации:

- **молярная концентрация** (c_M) — число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \nu_B / V$$

- **молярная концентрация эквивалента** (c_H) (или **нормальная концентрация** (н.)) — число молей эквивалентов растворенного вещества, обычно в 1 л раствора:

$$C_H = \nu_{\text{ЭКВ}} / V$$

- **моляльность** (c_m) — число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя;

Фактор эквивалентности ($f_{\text{ЭКВ}}$) –
доля условной или реальной частицы
эквивалента вещества.

$$f_{\text{ЭКВ}} = 1/z ,$$

где z – степень окисления элемента или
число эквивалентности;

$$f_{\text{ЭКВ}} \leq 1; f_{\text{ЭКВ}} (\text{O}^{-2}) = 1/2$$

$M_{\text{ЭКВ}(x)}$ – молярная масса эквивалента – это
молярная масса 1 моль эквивалента
вещества; рассчитывается по формуле

$$M_{\text{ЭКВ}(x)} = M_{(x)} * f_{\text{ЭКВ}} .$$

Качественный анализ

- обнаружение или «открытие» отдельных элементов или ионов, входящих в состав веществ



Количественный анализ



- определение количественного содержания отдельных составных частей исследуемого вещества

Основные понятия и их суть:

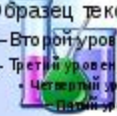
Титриметрический метод анализа – метод количественного анализа, основанный на точном измерении количества реагента (объем, масса), израсходованного на реакцию с определяемым веществом.



Требования к реакции в титриметрии:

- 1) Вещества, которые вступают в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях (количественно).
- 2) Реакция между определяемым веществом и титрантом должна проходить быстро и практически до конца.
- 3) Посторонние вещества, которые присутствуют в исследуемой пробе и перешли вместе с определяемым веществом в раствор, не должны мешать титрованию определяемого вещества (специфичность).
- 4) Т.э. должна фиксироваться тем или иным способом четко и точно.
- 5) Реакции должны проходить по мере возможности при комнатной t .
- 6) Титрование не должно сопровождаться побочными реакциями, которые искажают результаты анализа.

Основные понятия и их суть:

 **Титрование** - медленное прибавление (небольшими порциями) титрованного (стандартного, титранта, рабочего) раствора к анализируемому раствору до достижения точки эквивалентности - конца реакции.



Точка эквивалентности (ТЭ) - момент титрования, когда количество добавленного титранта, химически эквивалентно количеству титруемого вещества.



Основные понятия и их суть:



Конечная точка титрования (КТТ) - это точка (момент) титрования устанавливаемая экспериментально по изменению цвета индикатора или какого либо физико-химического свойства раствора.



Титрант (рабочий раствор, стандартный, титрованный) - это раствор, содержание растворенного вещества в котором точно известно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ - ТОЧКИ НА КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ, В КОТОРОЙ РЕГИСТРИРУЕТСЯ РЕЗКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ НАБЛЮДАЕМОГО СВОЙСТВА

Визуально
по аналитическим
эффектам (изменению
цвета, помутнению
раствора и т.д.)
Вспомогательные
вещества –
индикаторы



По резким изменениям
измеряемой физической
величины системы
в процессе титрования
(рН - потенциометрическое
титрование;
электропроводности -
кондуктометрическое
титрование;
силы тока, протекающей
через раствор –
амперометрическое
титрование и т.д.)

ПЕРВИЧНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ ГОТОВЯТ ТОЛЬКО ИЗ СТАНДАРТНЫХ ВЕЩЕСТВ, КОТОРЫЕ ДОЛЖНЫ ОТВЕЧАТЬ СЛЕДУЮЩИМ ТРЕБОВАНИЯМ:

- вещество должно легко получаться в химически чистом виде, иметь состав, который точно соответствует химической формуле и не изменяется в процессе хранения;
- быть стойким при хранении как в сухом виде, так и в растворе;
- вещество должно хорошо растворяться в воде (или в другом растворителе);
- иметь, по возможности, большую молярную массу, что уменьшает ошибки при взвешивании навески.

Таким способом можно приготовить титрованные растворы из химически чистых веществ: $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, $H_2C_2O_4$, $Na_2B_4O_7$ и др.

Типы химических реакций в аналитической химии

кислотно-основные реакции – реакции с переносом протона H^+

окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции с переносом электрона e^-

реакции осаждения – гетерогенные реакции в растворе

реакции комплексообразования – реакции с переносом электронных пар и образованием связей по донорно-акцепторному механизму

МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

- Методы нейтрализации (ацидометрия, алкалиметрия, галометрия)
- Методы осаждения (аргентометрия , меркурометрия)
- Методы комплексообразования
- Методы окисления-восстановления – (перманганатометрия, хроматометрия, иодометрия, броматометрия, ванадометрия и др.)

Классификация титриметрических методов по типу используемой химической реакции



Кисотно – основное титрование (метод нейтрализации). Различают ацидиметрию и алкалиметрию. **Ацидиметрия** – определение веществ титрованием стандартным раствором кислоты. **Алкалиметрия** – определение веществ титрованием стандартным раствором сильного основания;



Окислительно – восстановительное титрование (редоксиметрия), используются реакции окисления – восстановления.



Осадительное титрование – когда титруемое вещество при взаимодействии с титрантом выделяется из раствора в виде осадка;



Комплексиметрическое титрование – титрование вещества раствором такого соединения, которое образует с титруемым веществом слабодиссоциирующий растворимый комплекс.

Кислотно-основное титрование

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях взаимодействия между кислотами и основаниями, то есть на реакции нейтрализации:

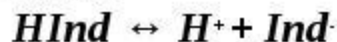


Наступающий в процессе титрования момент, когда количество стандартного раствора реагента (титранта) становится теоретически строго эквивалентным количеству определяемого вещества согласно определенному уравнению химической реакции, называют **точкой эквивалентности**.

Момент, при котором происходит наблюдаемое изменение цвета индикатора, называют **конечной точкой титрования (ктт)**.

Кислотно-основные индикаторы - это органические вещества, способные видимо и обратимо изменять свою окраску в растворе при изменении рН среды.

Ионная теория индикаторов. В связи с тем, что кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты или слабые основания, любой индикатор диссоциирует в растворе согласно уравнению:



бесцветный малиновый

Величину рН, до которой титруют раствор с данным индикатором, называют **показателем титрования** этого индикатора - **рТ**.

Количественный анализ.

Метод нейтрализации

- В качестве рабочих растворов в методе нейтрализации используют:
- титрованный раствор HCl (или H_2SO_4) $C_{\text{э}} = 0,1$ или $0,01$ моль/л;
- установочный раствор NaOH (или KOH).
- Для установления точки эквивалентности в реакции нейтрализации используют индикаторы (метиловый оранжевый, фенолфталеин, и др.).

Окислительно-восстановительное титрование

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на использовании реакций, связанных с переносом электронов, то есть **окислительно-восстановительных процессов**.

Окислителем называется частица (ион, молекула, элемент), которая присоединяет электроны и переходит при этом из более высокой степени окисления в более низкую, т.е. **восстанавливается**.

Восстановитель – это частица, которая отдает электроны и переходит при этом из более низкой степени окисления в более высокую, т.е. **окисляется**.



Методы окислительно-восстановительного титрования пригодны для определения многих органических соединений, в том числе фармацевтических препаратов, подавляющее большинство которых являются потенциальными восстановителями.

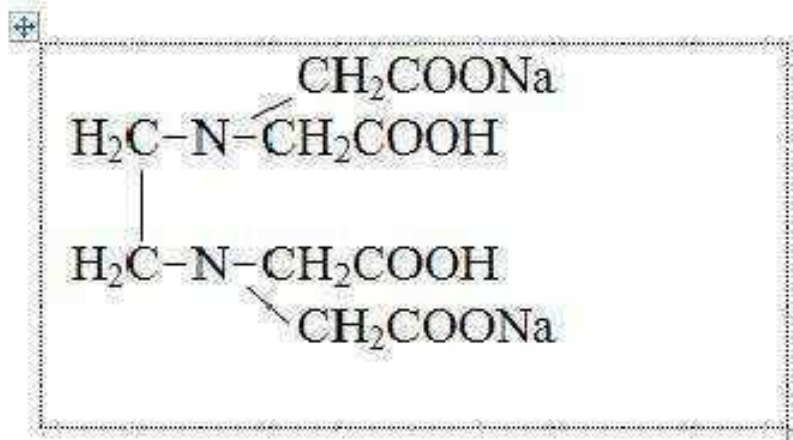
Применение окислительно-восстановительных реакций в титриметрии

В методах окислительно-восстановительного титрования (ОВТ) в качестве титрантов используются растворы сильных окислителей (метод оксидиметрии) или сильных восстановителей (метод редуциметрии). Так как растворы восстановителей менее устойчивы по сравнению с растворами окислителей, то их используют в качестве титрантов реже.

В зависимости от используемого титранта–окислителя различают методы: -
перманганатометрии (титрант – раствор $KMnO_4$);
хроматометрии (титрант – раствор $K_2Cr_2O_7$);
йодометрии (титранты - растворы I_2 , $Na_2S_2O_3$).

Комплексонометрическое титрование

Метод анализа, основанный на использовании реакций, сопровождающихся образованием внутрикомплексных (хелатных) соединений с органическими соединениями - **комплексонами**. Комплексонами называют аминополикарбоновые кислоты и их производные.



комплексон III
(трилон Б, ЭДТА,
динатрия эдетат)
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Комплексонометрия (трилонометрия) - титриметрический метод анализа, основанный на реакциях взаимодействия комплексонов (чаще всего трилона Б), с катионами щелочноземельных и тяжелых металлов, которые приводят к образованию растворимых в воде бесцветных прочных внутрикомплексных соединений.

Обратное титрование

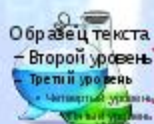
Прямое титрование

**Классификация
титриметрических
методов
по способу титрования**

Заместительное титрование

Реверсивное титрование

Классификация по способу титрования



Прямое титрование предполагает непосредственное прибавление титранта T к раствору пробы A . $A + T = \text{продукт}$



Обратное титрование используют если:

1. скорость прямой реакции **невысокая**
2. **отсутствует** соответствующий индикатор
3. возможна потеря определяемого вещества из-за его летучести

$A + T_{\text{избыток}} = \text{продукт1} + T_{\text{остаток}}$

$T_{\text{остаток}} + T_{\text{дополнительный}} = \text{продукт2}$

Прямое титрование

- реакция взаимодействия исследуемого вещества (A) с реагентом в условиях проведения анализа должна быть специфичной;
- взаимодействие между веществом и титрантом должно происходить стехиометрично (т.е. протекать строго согласно уравнению реакции), с четким фиксированием конечной точки титрования;
- реакция должна проходить с достаточной скоростью и быть практически необратимой;
- константа равновесия должна быть достаточно высокой, реакция должна проходить до конца, чтобы погрешности, которые возникают от неполного протекания реакции не превысили допустимые величины;
- в растворе должны отсутствовать вещества, мешающие ходу основной реакции или фиксированию конечной точки титрования.

Заместительное титрование

Например, калия дихромат взаимодействует с титрантом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нестехиометрично. Поэтому к раствору исследуемого вещества $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавляют реагент KI , в результате чего образуется эквивалентное количество йода, который затем оттитровывают стандартным раствором натрия тиосульфата.

Общая характеристика титриметрических методов

• Достоинства:

- 1. Высокая точность (погрешность измерения при содержаниях вещества 10-100% - менее 1%), удовлетворительная воспроизводимость.
- 2. Доступные и верифицированные эталоны.
- 3. Не требуется сложное оборудование (доступность).
- 4. Универсальность метода (применим для анализа практически любых химических веществ).
- 5. Быстрота проведения (малое число операций по пробоподготовке индивидуальных веществ или несложных смесей).

• Недостатки:

- 1. Крайне низкая селективность (независимо от природы сильной кислоты титруются протоны) и чувствительность (как правило, выше 1-10 мг вещества).
- 2. Сложность документирования экспериментальных результатов (GLP), сложность автоматизации.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Это метод количественного анализа, основанный на измерении объема раствора с точно известной концентрацией реактива

Данный метод применяется:

- *В биохимических измерениях*
- *В клинических измерениях*
- *В санитарно-гигиенических измерениях*
- *В технохимических измерениях*
- *В химическом анализе*