

Лекція 1.3

Хімічні методи аналізу.

План

1. Способи стандартизації робочих розчинів.
2. Кислотно-основне титрування. Титрування дуже слабких кислот та основ.

1. Способи стандартизації робочих розчинів.

Початковим етапом виконання об'ємного аналізу є стандартизація робочого розчину, під якою розуміють встановлення його точної концентрації, причому відносна похибка визначення не повинна перевищувати 0,1%.

Розрізняють два види розчинів з точно відомою концентрацією – розчини з розрахованим і встановленим титрами.

Розчини з розрахованим титром готують так: точну наважку речовини, зважену на аналітичних терезах, вносять у мірну колбу і після розчинення доводять об'єм розчину водою до риски. Знаючи масу наважки і об'єм одержаного розчину, обчислюють точну концентрацію робочого розчину.

Цим методом готують розчини речовин, які можна легко одержати в чистому вигляді. Склад цих речовин має точно відповідати певній формулі і не змінюватись у процесі зберігання, наприклад $K_2Cr_2O_7$, $NaCl$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ тощо. Однак розчини багатьох речовин, наприклад сульфатної кислоти або натрій гідроксиду, цим методом виготовити неможливо. У таких випадках спочатку готують розчин з приблизною концентрацією, а після того його стандартизують, тобто встановлюють точну концентрацію. Розчини, виготовлені за такою методикою, називають *розчинами з установленим титром*.

З метою стандартизації робочих розчинів використовують спеціальні речовини – *первинні стандарти*, які повинні відповідати таким вимогам:

- 1) речовина має бути чистою, тобто не містити сторонніх домішок або легко очищуватися перекристалізацією;

- 2) мати склад, що точно відповідає хімічній формулі;
- 3) бути стійкою на повітрі та під час зберігання;
- 4) не повинна бути гігроскопічною;
- 5) мати велику молекулярну масу, щоб відносна похибка при їх зважуванні була мінімальною;
- б) реакція титранту з первинним стандартом має відповідати вимогам, які ставлять до титриметричних реакцій (відбуватися швидко, кількісно та описуватися законами стехіометрії).

Найчастіше в об'ємному аналізі використовують такі стандартні речовини:

- натрій карбонат Na_2CO_3 ;
- калій гідрогенфталат $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$;
- натрій тетраборат декагідрат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$;
- оксалатну кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;
- натрій хлорид NaCl ;
- калій хлорид KCl ;
- калій дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Натрій карбонат і тетраборат, калій гідрогенфталат використовують для стандартизації розчинів кислот, оксалатну кислоту – розчинів лугів і калій перманганату, натрій хлорид та калій хлорид – розчинів аргентум нітрату, калій дихромат – розчинів натрій тіосульфату.

Крім певних стандартів іноді використовують і *вторинні стандарти*, тобто вже стандартизовані робочі розчини, які здатні взаємодіяти з титрантом. Наприклад, стандартизацію розчину йоду проводять за робочим розчином натрій тіосульфату.

На практиці для приготування титрантів використовують стандарт-титри, або *фіксанали*, що являють собою запаяні в скляні ампули точні кількості (переважно 0,1 моль-еквівалент) речовин. Для приготування робочого розчину ампули розбивають над лійкою, вміст її кількісно переносять у мірну колбу і після розчинення доводять об'єм водою до риски.

2. Кислотно-основне титрування. Титрування дуже слабких кислот та основ.

Кислотно-основне титрування

Метод ґрунтується на використанні протолітичних реакцій. Зокрема, для водних розчинів – на реакції



Можна визначити концентрації кислот (наприклад, HCl, CH₃COOH і т.д.) і основ (NaOH, NH₃, Na₂CO₃, C₆H₅N і т.ін.). Вимірюваним параметром в цьому методі є рН розчину. Для розрахунку кривої треба згадати формули для обчислювання рН в різних розчинах.

Приклад 1. Розрахунок кривої титрування 0,1 М розчину HCl 0,1 М розчином NaOH.

Складемо таблицю:

Додано титранта, х, %	Склад розчину, %		рН-визначаючий компонент, %	Розрахункова формула	рН
	HCl, 100-х	NaOH, х			
0	100	–	HCl, 100 (сильна кислота)	$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$ $\text{pH} = -\lg c_{\text{HCl}}$	$-\lg 0,1 = 1,0$
50	50	–	HCl, 50		$-\lg 0,05 = 1,3$
90	10	–	HCl, 10		$-\lg 0,01 = 2,0$
99	1	–	HCl, 1		$-\lg 0,001 = 3,0$
99,9	0,1	–	HCl, 0,1		$-\lg 0,0001 = 4$
100	–	–	H ₂ O	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}}$ $\text{pH} = 1/2 \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}$	$1/2 (-\lg 1 \cdot 10^{-14}) = 7,0$
101,1	–	0,1	NaOH, 0,1 (сильна основа)	$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]}$ $[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{NaOH}}}$ $\text{pH} = 14 - \text{p}c_{\text{NaOH}}$	$14,0 + \lg 0,0001 = 10,0$
101	–	1	NaOH, 1		$14 + \lg 0,001 = 11,0$

110	–	10	NaOH,10		$14+\lg 0,001=12,0$
-----	---	----	---------	--	---------------------

Присутністю NaCl можна знехтувати, оскільки Na^+ і Cl^- не впливають на кислотно-основну рівновагу. Також можна знехтувати вкладом іонів водню з води (крім т.е.), оскільки він занадто малий в присутності HCl або NaOH.

Аналіз кривої (мал.7, крива 1):

1. Т.е. співпадає з точкою нейтральності.
2. Крива симетрична відносно т.е.

Приклад 2. Розрахунок кривої титрування 0,1 М CH_3COOH 0,1 М розчином NaOH ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}}=1,8 \cdot 10^{-5}$).

Складемо таблицю:

Додано титранта, x, %	Склад розчину, %		рН-визначаючий компонент, %	Розрахункова формула	рН
	CH_3COOH	NaOH			
0	100	–	CH_3COOH (слабка кислота)	$[\text{H}^+]=\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$ $\text{pH}=\frac{1}{2}(\text{pK}+\text{pc})$	2,9
90	10	–	Буферна суміш	$[\text{H}^+]=K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$	5,7
99	1	–		$\text{pH}=\text{pK}-\lg 100-x/x$	6,7
100	–	–	CH_3COONa (слабка основа)	$[\text{H}^+]=\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}}$ $\sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}}$ $\text{pH}=\frac{7+1/2\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{+1/2 \lg c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$	8,9
101	–	1	NaOH(сильна основа)	$[\text{H}^+]=\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{NaOH}}}$ $\text{pH}=14-\text{p } c_{\text{NaOH}}$	11,0
110	–	10			12,0

Аналіз кривої (мал. 7, крива 2):

1. Т.е. не співпадає з точкою нейтральності, а розташована в лужній області, оскільки при титруванні слабкої кислоти в т.е. виникає парна з нею основа.
2. Крива несиметрична відносно т.е.

3. Стрибок титрування менший, ніж при титруванні сильної кислоти. Аналогічно можна побудувати криві титрування слабких основ.

Титрування дуже слабких кислот і основ

Для титрування кислот і основ з $K < 10^{-7}$ використовується ряд способів:

1. Метод зворотного титрування

2. Метод заміщення, наприклад, титрування іонів водню, що виділились при реакції NH_4^+ з формальдегідом (для визначення азоту):



3. Підсилення кислотних властивостей за рахунок комплексоутворення, наприклад, при додаванні багатоатомних спиртів (гліцерина, маніта) до борної кислоти ($K = 5 \cdot 10^{-10}$)

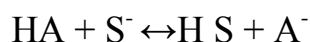
одержуємо комплексну кислоту з більшою константою ($K_{\text{манітборної кислоти}} = 5 \cdot 10^{-6}$).

4. Йонний обмін. Наприклад, при пропусканні розчинів солей аммонія крізь катіоніт в H^+ -формі отримуємо еквівалентну кількість сильної кислоти.

5. Фізико-хімічні методи, зокрема, потенціометричне титрування.

6. Титрування в неводних і змішаних середовищах. В розчинниках з сильними основними властивостями дисоціація кислот збільшується, і навпаки, в розчинниках з кислотними властивостями підсилюється дисоціація основ (див. розділ 1).

Запишемо реакцію титрування кислоти HA сильною основою (S^- у воді це OH^-) у розчиннику HS



Неважко показати, що константа рівноваги цієї реакції виражається наступним чином:

$$K_{\text{рівноваж}} = \frac{[\text{A}][\text{HS}]}{[\text{HA}][\text{S}^-]} = \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HS}}}$$

Аналогічно для титрування основи B

$K_{\text{рівноваж}} = K_{\text{в}} / K_{\text{НС}}$ де $K_{\text{НС}}$ - константа автопротолиза розчинника. Отже, для успішного титрування (т.е. збільшення $K_{\text{рівноваж}}$) треба, щоб:

1. Константа кислотності (основності) речовини, що титрують, у даному розчиннику була великою

2. Константа автопротолізу була малою

діелектрична проникність ϵ високою (оскільки $K_{\text{НА}}$ і $K_{\text{в}}$ збільшуються зі зростом ϵ)

Титрування у неводних розчинниках дозволяє титрувати суміші кислот (основ) з близькими константами, тобто якщо $K_1/K_2 \leq 10^3$. При цьому використовується диференціюючий ефект розчинника.