

ГАПОУ ЛО «Киришский политехнический техникум»

Методическое пособие для изучения

МДК.02.01 Основы приготовления проб и растворов различной  
концентрации

19.01.02 Лаборант химического анализа.

Разработали обучающиеся:

Смирнова В.И.

Абас-заде И.А.

Руководитель:

Преподаватель: Рассказова В.В.

2016 год

## Оглавление

Содержание	страницы
<b>Растворы</b>	3-15
Понятие растворы и растворимость	
Способы выражения концентрации растворов. Понятие грамм-эквивалента.	
Расчеты при приготовлении растворов солей и кислот	
Перерасчет концентрации из одного вида в другой.	
Смешение и разбавление растворов. Закон смешения растворов	
<b>Техника приготовления растворов.</b>	15-20
Приготовление растворов солей	
Приготовление растворов кислот	
Приготовление растворов оснований	
Приготовление рабочего раствора из фиксаля.	
<b>Техника определения концентрации растворов.</b>	21-26
Определение концентрации денсиметрией	
Определение концентрации титриметрически.	
Основные понятия и термины титриметрического анализа.	
Схема титриметрического определения.	
Шесть правил титрования.	
Условия титриметрического определения концентрации вещества	
Приготовление титрованного раствора по точной навеске исходного вещества	
Установка титра раствора при помощи установочного вещества	
<b>Вычисления в объемном анализе.</b>	26-28
<b>Список использованной литературы</b>	29

# РАСТВОРЫ

## 1. Понятие растворы и растворимость

Как в качественном, так и в количественном анализе основная работа проводится с растворами. Обычно, употребляя название «раствор», мы имеем в виду истинные растворы. В истинных растворах растворенное вещество в виде отдельных молекул или ионов распределено среди молекул растворителя. Раствор — гомогенная (однородная) смесь, состоящая из частиц растворённого вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия. При растворении твердого вещества в воде или другом растворителе молекулы поверхностного слоя переходят в растворитель и в результате диффузии распределяются по всему объему растворителя, затем в растворитель переходит новый слой молекул и т. д. Одновременно с растворителем происходит и обратный процесс — выделение молекул из раствора. Чем выше концентрация раствора, тем в большей степени будет происходить этот процесс. Повышая концентрацию раствора, не меняя других условий, мы достигаем состояния, при котором за единицу времени из раствора будет выделяться столько же молекул растворенного вещества, сколько и растворяться. Такой раствор называется *насыщенным*. Если добавить к нему хотя бы небольшое количество растворенного вещества, оно останется нерастворенным.

Растворимость — способность вещества образовывать с другими веществами однородные системы — растворы, в которых вещество находится в виде отдельных атомов, ионов, молекул или частиц. Количество вещества в насыщенном растворе определяет *растворимость* вещества при данных условиях. Растворимость различных веществ в тех или иных растворителях различна. В определенном количестве каждого растворителя может быть растворено не более определенного количества данного вещества. *Растворимость* выражают количеством граммов вещества в 100 г растворителя в насыщенном растворе, при данной температуре. По способности растворяться в воде вещества делят на: 1) хорошо растворимые (едкий натр, сахар); 2) малорастворимые (гипс, бертолетова соль); 3) практически нерастворимые (сульфит меди). Практически нерастворимые вещества часто называют нерастворимыми, хотя абсолютно нерастворимых веществ нет. «Нерастворимыми обычно называют такие вещества, растворимость которых чрезвычайно мала (1 вес.ч. вещества растворяется в 10000 частей растворителя).

Обычно растворимость твердых веществ увеличивается с повышением температуры. Если приготовить при нагревании раствор, близкий к насыщенному, а затем быстро, но осторожно охладить его, образуется так называемый *пересыщенный раствор*. Если в такой раствор бросить кристаллик растворенного вещества или перемешать его, то из раствора начнут выпадать кристаллы. Следовательно, в охлажденном растворе вещества содержится больше, чем это возможно для насыщенного раствора при данной температуре. Поэтому при внесении кристалла растворенного вещества весь избыток вещества выкристаллизовывается.

Свойства растворов всегда отличаются от свойств растворителя. Раствор кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Температура замерзания, наоборот, у раствора ниже, чем у растворителя.

По характеру растворителя растворы делятся на *водные и неводные*. К последним принадлежат растворы веществ в таких органических растворителях, как спирт, ацетон, бензол, хлороформ и т. д.

Растворы большинства солей, кислот, щелочей готовятся водные.

## **2. Способы выражения концентрации растворов. Понятие грамм-эквивалента.**

Каждый раствор характеризуется концентрацией растворенного вещества: количеством вещества, содержащегося в определенном количестве раствора. Концентрация растворов может выражаться в процентах, в молях на 1 л раствора, в эквивалентах на 1 л раствора и титром.

Концентрацию веществ в растворах можно выразить разными способами.:

**Массовая доля растворённого вещества  $w(B)$**  - это безразмерная величина, равная отношению массы растворённого вещества к общей массе раствора  $m$

$$w(B) = m(B) / m$$

или иначе называют: **процентная концентрация** раствора - определяется количеством граммов вещества в 100 г раствора. Например, 5% раствор содержит 5 г вещества в 100 г раствора, т. е. 5 г вещества и  $100 - 5 = 95$  г растворителя.

**Молярная концентрация**  $C(B)$  показывает, сколько моль растворённого вещества содержится в 1 литре раствора.

$$C(B) = n(B) / V = m(B) / (M(B) \cdot V),$$

где  $M(B)$  - молярная масса растворенного вещества г/моль.

Молярная концентрация измеряется в моль/л и обозначается "М". Например, 2 М NaOH - двумолярный раствор гидроксида натрия; одномолярные (1 М) растворы содержат 1 моль вещества в 1 л раствора, двумолярные (2 М) — 2 моля в 1 л и т. д.

Для того чтобы установить, какое количество граммов данного вещества находится в 1 л раствора заданной молярной концентрации, необходимо знать его *молярную массу*, т. е. массу 1 моля. Молярная масса вещества, выраженная в граммах, численно равна молекулярной массе данного вещества. Например, молекулярная масса NaCl равна 58, 45, следовательно, молярная масса тоже равна 58, 45 г. Таким образом, 1 М раствор NaCl содержит 58, 45 г хлорида натрия в 1 л раствора.

**Нормальность** раствора обозначает число грамм-эквивалентов данного вещества в одном литре раствора или число миллиграмм-эквивалентов в одном миллилитре раствора.

**Грамм - эквивалентом** вещества называется количество граммов вещества, численно равное его эквиваленту.

*Эквивалент сложного вещества* — называют такое его количество, которое в данной реакции соответствует (эквивалентно) 1 молю водорода.

Фактор эквивалентности определяется:

- 1) природой вещества,
- 2) конкретной химической реакцией.

**а) в обменных реакциях;**

**КИСЛОТЫ**

Величина эквивалента кислот определяется числом атомов водорода, которые могут быть замещены в молекуле кислоты на атомы металла.

*Пример 1.* Определить эквивалент для кислот: а) HCl, б) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; г) H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].

*Решение.*

а)  $\text{Э} = \text{М.М}/1$

б)  $\text{Э} = \text{М.М}/2$

в)  $\text{Э} = \text{М.М}/3$

г)  $\text{Э} = \text{М.М}/4$

В случае многоосновных кислот эквивалент зависит от конкретной реакции:

а)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

в этой реакции в молекуле серной кислоты замещается два атома водорода, следовательно,  $\text{Э} = \text{М.М}/2$

б)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

В этом случае в молекуле серной кислоты замещается один атом водорода  $\text{Э} = \text{М.М}/1$

Для фосфорной кислоты, в зависимости от реакции, значения а)  $\text{Э} = \text{М.М}/1$

б)  $\text{Э} = \text{М.М}/2$  в)  $\text{Э} = \text{М.М}/3$

## ОСНОВАНИЯ

Эквивалент основания определяется числом гидроксильных групп, которые могут быть замещены на кислотный остаток.

*Пример 2.* Определить эквивалент оснований: а)  $\text{KOH}$ ; б)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;

в)  $\text{La}(\text{OH})_3$ .

*Решение.*

а)  $\text{Э} = \text{М.М}/1$

б)  $\text{Э} = \text{М.М}/2$

в)  $\text{Э} = \text{М.М}/3$

## СОЛИ

Значения эквивалента солей определяются по катиону.

Величина на которую должна быть разделена  $\text{М.М}$  в случае солей равна  $q \cdot n$ , где  $q$  – заряд катиона металла,  $n$  – число катионов в формуле соли.

*Пример 3.* Определить эквивалент солей: а)  $\text{KNO}_3$ ; б)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; в)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;

г)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

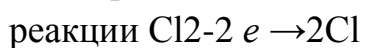
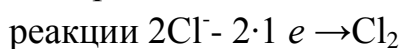
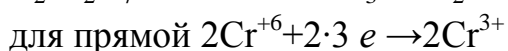
*Решение.*

а)  $q \cdot n = 1$  б)  $1 \cdot 3 = 3$  в)  $z = 3 \cdot 2 = 6$ , г)  $z = 3 \cdot 1 = 3$

Значение факторов эквивалентности для солей зависит также и от реакции, аналогично зависимости его для кислот и оснований.

**б) в окислительно-восстановительных реакциях** для определения эквивалента используют схему электронного баланса.

Величина на которую должна быть разделена  $M.M$  для вещества в этом случае равно числу принятых или отданных электронов молекулой вещества.



$$(K_2Cr_2O_7) = 1/6$$

$$(Cr) = 1/3 \quad (HCl) = 1 \quad (Cl) = 1 \quad (Cl_2) = 1/2 \quad (Cl) = 1$$

Нормальная концентрация обозначается буквой  $N$  (в расчетных формулах) или буквой «н» — при обозначении концентрации данного раствора. Если в 1 л раствора содержится 0,1 эквивалента вещества, он называется децинормальным и обозначается 0,1 н. Раствор, содержащий 0,01 эквивалента вещества в 1 л раствора, называется сантинормальным и обозначается 0,01 н. Поскольку эквивалент является тем количеством любого вещества, которое в данной реакции, соответствует 1 молю водорода, очевидно, эквивалент любого вещества должен в данной реакции соответствовать эквиваленту всякого другого вещества. А это означает, что в любой реакции вещества реагируют в эквивалентных количествах.

**Титрованными** называют растворы, концентрация которых выражается *титром*, т. е. количеством граммов вещества, растворенного в 1 мл раствора. Очень часто в аналитических лабораториях титры раствора пересчитывают непосредственно на определяемое вещество. Тогда титр раствора показывает, какому количеству граммов определяемого вещества соответствует 1 мл данного раствора.

Для приготовления растворов молярной и нормальной концентрации навеску вещества отвешивают на аналитических весах, а растворы готовятся в мерной колбе. При приготовлении растворов кислот нужный объем концентрированного раствора кислоты отмеряют бюреткой со стеклянным краном.

Навеска растворяемого вещества подсчитывается с точностью до четвертого десятичного знака, а молекулярные массы берутся с точностью, с которой они приведены в справочных таблицах. Объем концентрированной кислоты подсчитывается с точностью до второго десятичного знака. Расчеты при приготовлении растворов процентной концентрации

При приготовлении растворов процентной концентрации вещество отвешивают на техно-химических весах, а жидкости отмеривают мерным цилиндром. Поэтому навеску вещества рассчитывают с точностью до 0,1 г, а объем 1 жидкости с точностью до 1 мл.

Прежде чем приступить к приготовлению раствора, необходимо произвести расчет, т. е. рассчитать количество растворяемого вещества и растворителя для приготовления определенного количества раствора заданной концентрации.

### 3. Расчеты при приготовлении растворов солей

Пример 1. Надо приготовить 500 г 5% раствора нитрата калия. 100 г такого раствора содержат 5 г  $\text{KNO}_3$ ; Составляем пропорцию:

100 г раствора—5 г  $\text{KNO}_3$

500 » —  $x$  »  $\text{KNO}_3$

$$5 \cdot 500 / 100 = 25 \text{ г.}$$

Воды нужно взять  $500 - 25 = 475$  мл.

Пример 2. Надо приготовить 500 г 5% раствора  $\text{CaCl}$  из соли  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Вначале производим расчет для безводной соли.

100 г раствора—5 г  $\text{CaCl}_2$

500 » —  $x$  »  $\text{CaCl}_2$

$$5 \cdot 500 / 100 = 25 \text{ г}$$

Мольная масса  $\text{CaCl}_2 = 111$ , мольная масса  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 219$ .

Следовательно,

219 г  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  содержат 111 г  $\text{CaCl}_2$ . Составляем пропорцию:

219 г  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -- 111 г  $\text{CaCl}_2$

$x$  »  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 25 »  $\text{CaCl}_2$ ,

$$219 \cdot 25 / 111 = 49,3 \text{ г.}$$



Количество воды равно  $500 - 49,3 = 450,7$  г, или 450,7 мл. Так как воду отмеривают мерным цилиндром, то десятые доли миллилитра в расчет не принимают. Следовательно, нужно отмерить 451 мл воды.

#### 4. Расчеты при приготовлении растворов кислот

При приготовлении растворов кислот необходимо учитывать, что концентрированные растворы кислот не являются 100% и содержат воду. Кроме того, нужное количество кислоты не отвешивают, а отмеривают мерным цилиндром.

**Пример 1.** Нужно приготовить 500 г 10% раствора соляной кислоты, исходя из имеющейся 58% кислоты, плотность которой  $d=1,19$ .

1. Находим количество чистого хлористого водорода, которое должно быть в приготовленном растворе кислоты:

100 г раствора — 10 г HCl

500 г » » —  $x$  г HCl

$$500 \cdot 10 / 100 = 50 \text{ г}$$

Для расчета растворов процентной концентрации мольную массу округляют до целых чисел.

2. Находим количество граммов концентрированной кислоты, в котором будет находиться 50 г HCl:

100 г кислоты — 38 г HCl

$x$  г » » — 50 г HCl

$$100 \cdot 50 / 38 = 131,6 \text{ г.}$$

3. Находим объем, который занимает это количество кислоты:

$$V = 131,6 / 1,19 = 110,6 \text{ мл. (округляем до 111)}$$

4. Количество растворителя (воды) равно  $500 - 131,6 = 368,4$  г, или 368,4 мл. Так как необходимое количество воды и кислоты отмеривают мерным цилиндром, то десятые доли миллилитра в расчет не принимают.

Следовательно, для приготовления 500 г 10% раствора соляной кислоты необходимо взять 111 мл соляной кислоты и 368 мл воды.

**Пример 2.** Обычно при расчетах для приготовления кислот пользуются стандартными таблицами, в которых указаны процент раствора кислоты, плотность данного раствора при определенной температуре и количество граммов этой кислоты, содержащееся в 1 л раствора данной концентрации. В этом случае расчет упрощается. Количество приготавливаемого раствора кислоты может быть рассчитано на определенный объем.

Например, нужно приготовить 500 мл 10% раствора соляной кислоты, исходя из концентрированного 38% раствора. По таблицам находим, что 10% раствор соляной кислоты содержит 104,7 г HCl в 1 л раствора. Нам нужно приготовить 500 мл, следовательно, в растворе должно быть  $104,7:2 = 52,35$  г HCl.

Вычислим, сколько нужно взять концентрированной кислоты. По таблице 1 л концентрированной HCl содержит 451,6 г HCl. Составляем пропорцию:

1000 мл—451,6 г HCl

$X$  мл — 52,35 г HCl

$1000 \cdot 52,35 / 451,6 = 115,9$  мл.

Количество воды равно  $500 - 116 = 384$  мл.

Следовательно, для приготовления 500 мл 10% раствора соляной кислоты нужно взять 116 мл концентрированного раствора HCl и 384 мл воды.

**Пример 1.** Сколько граммов хлорида бария необходимо для приготовления 2 л 0,2 М раствора?

*Решение.* Молекулярная масса хлорида бария равна 208,27. Следовательно, 1 л 0,2 М раствора должен содержать  $208,27 \cdot 0,2 = 41,654$  г BaCl<sub>2</sub>. Для приготовления 2 л потребуется  $41,654 \cdot 2 = 83,308$  г BaCl<sub>2</sub>.

**Пример 2.** Сколько граммов безводной соды Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> потребуется для приготовления 500 мл 0,1 н. раствора?

*Решение.* Молекулярная масса соды равна 106,004; эквивалентная масса Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> =  $M : 2 = 53,002$ ; 0,1 экв. = 5,3002 г.

1000 мл 0,1 н. раствора содержат 5,3002 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

500 »»» » »  $x$  »  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$x = 2,6501$  г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Пример 3. Сколько концентрированной серной кислоты (96%:  $d=1,84$ ) требуется для приготовления 2 л 0,05 н. раствора серной кислоты?

*Решение.* Молекулярная масса серной кислоты равна 98,08. Эквивалентная масса серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4 = M : 2 = 98,08 : 2 = 49,04$  г. Масса 0,05 экв. =  $49,04 * 0,05 = 2,452$  г.

Найдем, сколько  $\text{H}_2\text{SO}_4$  должно содержаться в 2 л 0,05 н. раствора:

1 л—2,452 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$

2 л—  $x$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$x = 2,452 * 2 = 4,904$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Чтобы определить, сколько для этого надо взять 96,% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , составим пропорцию:

в 100 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —96 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$Y$  г »»  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —4,904 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$Y = 5,11$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Пересчитываем это количество на объем:  $5,11 : 1,84 = 2,77$

Таким образом, для приготовления 2 л 0,05 н. раствора надо взять 2,77 мл концентрированной серной кислоты.

Пример 4. Вычислить титр раствора  $\text{NaOH}$ , если известно, что его точная концентрация равна 0,0520 н.

*Решение.* Напомним, что титром называется содержание в 1 мл раствора вещества в граммах. Эквивалентная масса  $\text{NaOH} = 40,01$  г Найдем, сколько граммов  $\text{NaOH}$  содержится в 1 л данного раствора:

$$40,01 \cdot 0,0520 = 2,0805 \text{ г.}$$

1 литр раствора содержит 1000 мл.

$T = 0,00208$  г/мл. Можно воспользоваться также формулой:

$$T = \frac{E \cdot N}{1000} \text{ г/л}$$

где  $T$  — титр, г/мл;  $E$  — эквивалентная масса;  $N$  — нормальность раствора.

Тогда титр данного раствора:  $40,01 \cdot 0,0520 / 1000 = 0,00208$  г/мл.

**Пример 5** Вычислить нормальную концентрацию раствора  $\text{HNO}_3$ , если известно, что титр данного раствора равен 0,0065. Для расчета воспользуемся формулой:

$T = \frac{E \cdot N}{1000}$  г/л, отсюда:

$$N = \frac{T \cdot 1000}{E} = \frac{0,0065 \cdot 1000}{63,05} = 0,1030 \text{ н.}$$

**Пример 6.** Какова нормальная концентрация раствора, если известно, что в 200 мл этого раствора содержится 2,6501 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

**Решение.** Как было вычислено в примере 2:  $E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 53,002$ .

Найдем, сколько эквивалентов составляет 2,6501 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$2,6501 : 53,002 = 0,05 \text{ экв.}$$

Для того чтобы вычислить нормальную концентрацию раствора, составим пропорцию:

200 мл содержат 0,05 экв.

1000 » »  $x$  »

$$X = 0,25 \text{ экв.}$$

В 1 л данного раствора будет содержаться 0,25 эквивалентов, т. е. раствор будет 0,25 н.

Для такого расчета можно воспользоваться формулой:

$$N = P \cdot 1000 / \mathcal{E} V$$

где  $P$  — количество вещества в граммах;  $\mathcal{E}$  — эквивалентная масса вещества;  $V$  — объем раствора в миллилитрах.

$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 53,002$ , тогда нормальная концентрация данного раствора

$$2,6501 \cdot 1000 / 53,002 \cdot 200 = 0,25$$

### 5. Перерасчет концентрации из одного вида в другой.

В лабораторной практике часто приходится проводить пересчет концентрации имеющихся растворов из одних единиц в другие. При пересчете процентной концентрации в молярную и наоборот необходимо помнить, что процентная концентрация рассчитывается на определенную массу раствора, а молярная и нормальная — на объем, поэтому для пересчета необходимо знать плотность раствора.

Плотность раствора приводится в справочниках в соответствующих таблицах или измеряется ареометром. Если мы обозначим:  $C$  — процентная концентрация;  $M$  — молярная концентрация;  $N$  — нормальная концентрация;  $d$  — плотность раствора;  $\mathcal{E}$  — эквивалентная масса;  $m$  — молярная масса, то формулы для пересчета из процентной концентрации в молярную и нормальную будут следующими:

$$M = \frac{C d 10}{m}; \quad (1)$$

$$N = \frac{C d 10}{\mathcal{E}}. \quad (2)$$

**Пример 1.** Какова молярная и нормальная концентрация 12% раствора серной кислоты, плотность которого  $d = 1,08$  г/см<sup>3</sup>??

*Решение.* Молярная масса серной кислоты равна 98. Следовательно,

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 : 2 = 49.$$

Подставляя необходимые значения в формулы, получим:

1) молярная концентрация 12% раствора серной кислоты равна

$$M = 12 \cdot 1,08 \cdot 10 / 98 = 1,32 \text{ М};$$

2) нормальная концентрация 12% раствора серной кислоты равна

$$N = 12 \cdot 1,08 \cdot 10 / 49 = 2,64 \text{ н.}$$

**Пример 2.** Какова процентная концентрация 1 н. раствора соляной кислоты, плотность которого 1,013?

*Решение.* Молярная масса HCl равна 36,5, следовательно,  $\text{Энс}1 = 36,5$ . Из приведенной выше формулы (2) получим:

$$C = N \cdot \text{Э} / 10d$$

следовательно, процентная концентрация 1 н. раствора соляной кислоты равна

$$36,5 \cdot 1 / 1,013 \cdot 10 = 3,6\%$$

Иногда в лабораторной практике приходится пересчитывать молярную концентрацию в нормальную и наоборот. Если эквивалентная масса вещества равна молярной массе (например, KOH), то нормальная концентрация равна молярной концентрации. Так, 1 н. раствор соляной кислоты будет одновременно 1 М раствором. Однако для большинства соединений эквивалентная масса не равна молярной и, следовательно, нормальная концентрация растворов этих веществ не равна молярной концентрации. Для пересчета из одной концентрации в другую мы можем пользоваться формулами:

$$M = (N \cdot \text{Э}) / m ; N = M(m / \text{Э})$$

Пример 3. Нормальная концентрация 1М раствора серной кислоты Ответ-2М

Пример 4, Молярная концентрация 0,5 н. раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Ответ-0.25Н

При пересчете процентной концентрации в молярную и наоборот, необходимо помнить, что процентная концентрация рассчитывается на определенную массу раствора, а молярная и нормальная - на объем, поэтому для пересчета необходимо знать плотность раствора. Если мы обозначим:  $c$  - процентная концентрация;  $M$  - молярная концентрация;  $N$  - нормальная концентрация;  $\varepsilon$  - эквивалентная масса,  $\rho$  - плотность раствора;  $m$  - мольная масса, то формулы для пересчета из процентной концентрации будут следующими:

$$M = (c \cdot \rho \cdot 10) / m$$

$$N = (c \cdot \rho \cdot 10) / \varepsilon$$

Этими же формулами можно воспользоваться, если нужно пересчитать нормальную или молярную концентрацию на процентную.

Иногда в лабораторной практике приходится пересчитывать молярную концентрацию в нормальную и наоборот. Если эквивалентная масса вещества равна мольной массе (Например, для  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KOH}$ ), то нормальная концентрация равна молярной концентрации. Так, 1 н. раствор соляной кислоты будет одновременно 1 М раствором. Однако для большинства соединений эквивалентная масса не равна мольной и, следовательно, нормальная концентрация растворов этих веществ не равна молярной концентрации.

Для пересчета из одной концентрации в другую можно использовать формулы:

$$M = (N \cdot \varepsilon) / m$$

$$N = (M \cdot m) / \varepsilon$$

## **6. Смешение и разбавление растворов.**

Если раствор разбавить водой, то его концентрация изменится обратно пропорционально изменению объема. Если от разбавления объем раствора увеличится в два раза, то и его концентрация уменьшится в два раза. При смешении нескольких растворов уменьшаются концентрации всех смешиваемых растворов.

При смешении двух растворов одного и того же вещества, но разных концентраций, получается раствор новой концентрации.

Если смешать  $a\%$  и  $b\%$  растворы, то получим раствор  $c\%$  концентрации, причем если  $a > b$ , то  $a > c > b$ . Новая концентрация ближе к концентрации того раствора, которого при смешении было взято большее количество.

## 7. Закон смешения растворов

Количества смешиваемых растворов обратно пропорциональны абсолютным разностям между их концентрациями и концентрацией получившегося раствора.

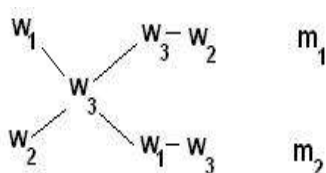
Закон смешения можно выразить математической формулой:

$$m_A/m_B = (c-b)/(a-c),$$

где  $m_A, m_B$  – количества растворов А и В, взятые для смешения;

$a, b, c$  – соответственно концентрации растворов А и В и раствора, полученного в результате смешения. Если концентрация выражена в %, то количества смешиваемых растворов нужно брать в весовых единицах; если концентрации взяты в молях или нормалях, то количества смешиваемых растворов нужно выражать только в литрах.

Для облегчения использования правила смешивания применяют правило креста:



$$m_1 / m_2 = (w_3 - w_2) / (w_1 - w_3)$$

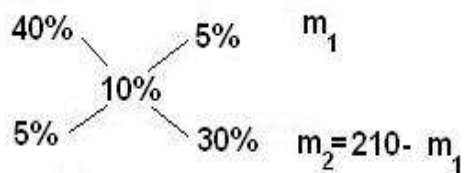
Для этого по диагонали из большего значения концентрации вычитают меньшую, получают  $(w_1 - w_3)$ ,  $w_1 > w_3$  и  $(w_3 - w_2)$ ,  $w_3 > w_2$ . Затем составляют отношение масс исходных растворов  $m_1 / m_2$  и вычисляют.

### Пример

Определите массы исходных растворов с массовыми долями гидроксида



натрия 5% и 40%, если при их смешивании образовался раствор массой 210 г с массовой долей гидроксида натрия 10%.



$$5 / 30 = m_1 / (210 - m_1)$$

$$1/6 = m_1 / (210 - m_1)$$

$$210 - m_1 = 6m_1$$

$$7m_1 = 210$$

$$m_1 = 30 \text{ г}; m_2 = 210 - m_1 = 210 - 30 = 180 \text{ г}$$

## ТЕХНИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ.

Если растворителем служит вода, то нужно применять только дистиллированную или деминерализованную воду.

Предварительно готовят соответствующий емкости посуды, в которой будут готовить и хранить получаемый раствор. Посуда должна быть чистой. Если есть опасения, что водный раствор может взаимодействовать с материалом посуды, то посуду внутри следует покрыть парафином или другими химически стойкими веществами.

Перед приготовлением растворов нужно подготовить по возможности 2 одинаковых сосуда: один - для растворения, а другой - для хранения раствора. Вымытый сосуд предварительно проградировать.

Для растворения следует применять чистые вещества. Готовые растворы обязательно проверяют на содержание нужного вещества и, если это будет необходимо, поправляют раствор. Нужно применять меры для защиты приготовленных растворов от попадания в них пыли или газов, с которыми могут реагировать некоторые растворы.

Во время приготовления и во время хранения растворов, бутылки или другая посуда обязательно должны быть закрыты пробками.

При особо точных анализах следует принимать во внимание возможность выщелачивания стекла и применять, если это допустимо, кварцевую посуду.

При этом растворы лучше оставлять в фарфоровой посуде, а не в стеклянной.

## **1. Техника приготовления растворов солей.**

Приблизительные растворы.

Готовый раствор или отфильтровывают, или дают ему отстояться от нерастворимых в воде примесей, после чего при помощи сифона отделяют прозрачный раствор. Полезно проверить концентрацию каждого приготовленного раствора. Это легче всего сделать, измерив ареометром плотность и сравнить полученную величину с табличными данными. Если раствор имеет концентрацию меньше заданной, к нему добавляют нужное количество растворяемого твердого вещества. Если же раствор имеет концентрацию больше заданной – добавляют в воду и доводят концентрацию до требуемой.

Точные растворы.

Точные растворы солей чаще всего готовят для аналитических целей, причем обычно нормальной концентрации. Некоторые из точных растворов недостаточно стойки при хранении и могут изменяться под действием света или кислорода, или других органических примесей, содержащихся в воздухе. Такие точные растворы периодически проверяют. В точном растворе серноватистоокислого натрия при стоянии часто наблюдается выпадение хлопьев серы. Это является результатом жизнедеятельности особого вида бактерий. Растворы марганцевоокислого калия изменяются при действии на них света, пыли и примесей органического происхождения. Растворы азотноокислого серебра разрушаются при действии света. Поэтому большие запасы точных растворов солей, нестойки к хранению, иметь не следует. Растворы таких солей хранят с соблюдением известных мер предосторожности. От действия света изменяются растворы :  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

## **2. Техника приготовления растворов кислот.**

В большинстве случаев в лаборатории пользуются растворами соляной, серной и азотной кислот. В лаборатории поступают концентрированные кислоты ; процентное содержание кислот определяют по плотности.

Для приготовления раствора колбу объемом 1 литр заливают дистиллированную воду ( на половину), добавляют нужное количество вещества с определенной плотностью, размешивают , а после объем добавляют до литра. При разбавлении происходит сильное разогревание колб.

Точные растворы готовят точно также, используя химически чистые препараты. Растворы готовят более высокой концентрации, которую далее разбавляют водой. Растворы точной концентрации проверяют титрованием углекислым натрием ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или кислым углекислым калием( $\text{KHCO}_3$ ) и «поправляют».

### **3. Техника приготовления растворов щелочей.**

Наиболее употребительным является раствор едкого натра ( $\text{NaOH}$ ). Первоначально из твердого вещества готовят концентрированный раствор (примерно 30-40%). При растворении происходит сильное разогревание раствора. Как правило, щелочь растворяют в фарфоровой посуде. Следующим этапом является отстаивание раствора.

Затем прозрачную часть сливают в другую емкость. Такую емкость снабжают хлоркальцевой трубкой для поглощения углекислого газа .Для приготовления раствора приблизительной концентрации определяют плотность с помощью ареометра. Хранение концентрированных растворов в стеклянной посуде разрешается, если поверхность стекла покрыта парафином, т.к в ином случае происходит выщелачивание стекла. Для приготовления точных растворов используют химически чистую щелочь. Приготовленный раствор проверяют титрованием щавелевой кислотой, поправляют.

### **4. Приготовление рабочего раствора из фиксаля.**

Фиксаны— это точно отвешенные количества твердых химически чистых веществ или точно отмеренные объемы их растворов, помещенные в запаянные стеклянные ампулы.

Фиксаны готовят на химических заводах или в специальных лабораториях. Чаще всего ампула содержит 0,1 или 0,01 г-экв вещества. Большинство фиксаля хорошо сохраняется, однако некоторые из них с течением времени изменяются. Так, растворы едких щелочей по истечении 2—3 месяцев мутнеют вследствие взаимодействия щёлочи со стеклом ампулы.

Чтобы приготовить раствор из фиксанала, содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу, раствор разбавляют дистиллированной водой, доводя его объем до метки.

Делают это следующим образом: находящиеся в коробке с фиксаналом бойки обмывают сначала водопроводной, а потом дистиллированной водой. Один боек вставляют в чистую химическую воронку 3 таким образом, чтобы длинный конец бойка вошел в трубку воронки, а короткий(острый) конец его был направлен кверху; крестовидное утолщение бойка упирается в нижнюю часть корпуса воронки. Воронку вместе с бойком вставляют в чистую мерную колбу.

Ампулу обмывают сначала теплой, а затем холодной дистиллированной водой, чтобы смыть этикетку и загрязнения. Дно хорошо вымытой ампулы ударяют (там где углубление) о боек в воронке и разбивают дно ампулы. Не изменяя положения ампулы над воронкой, вторым бойком пробивают верхнее углубление на ней.

Содержимое ампулы выливается (или высыпается) в мерную колбу. Не изменяя положения ампулы, в образовавшееся верхнее отверстие вставляют оттянутый в капилляр конец трубки промывалки и сильной струей промывают ампулу изнутри. Затем струей воды из промывалки хорошо промывают наружную поверхность ампулы и воронку с бойком. Удалив ампулу из воронки, доводят уровень жидкости в колбе до метки. Колбу плотно закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор.

## **ТЕХНИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ.**

Концентрацию вещества в растворе определяют денсиметрией и титриметрическими методами.

1. Денсиметрией измеряют величину плотности раствора, зная которую по таблицам определяют весовую % концентрацию.
2. Титриметрический анализ-метод количественного анализа, в котором измеряют количество реактива, затраченного в ходе химической реакции.

### **1. Определение концентрации денсиметрией. Понятие плотности**

Плотность — физическая величина, определяемая для однородного вещества массой его единичного объёма. Для неоднородного вещества плотность в определённой точке вычисляется как предел отношения массы тела ( $m$ ) к его объёму ( $V$ ), когда объём стягивается к этой точке. Средняя плотность неоднородного вещества есть отношение  $m/V$ .

Плотность вещества зависит от массы атомов, из которых оно состоит, и от плотности упаковки атомов и молекул в веществе. Чем больше масса атомов, тем больше плотность.

#### **Виды плотности и единицы измерения**

Плотность измеряется в  $\text{кг}/\text{м}^3$  в системе СИ и в  $\text{г}/\text{см}^3$  в системе СГС, остальные ( $\text{г}/\text{мл}$ ,  $\text{кг}/\text{л}$ ,  $1 \text{ т}/\text{м}^3$ ) — производные.

Для сыпучих и пористых тел различают:

- истинную плотность, определяемую без учёта пустот
- кажущуюся плотность, рассчитываемую как отношение массы вещества ко всему занимаемому им объёму.

#### **Зависимость плотности от температуры**

Как правило, при уменьшении температуры плотность увеличивается, хотя встречаются вещества, чья плотность ведёт себя иначе, например, вода, бронза и чугун.

Так, плотность воды имеет максимальное значение при 4 °С и уменьшается как с повышением, так и с понижением температуры.

## **2. Определение концентрации титриметрическим анализом**

В титриметрическом анализе заставляют реагировать два раствора и как можно точнее определяют момент окончания реакции. Зная концентрацию одного раствора, можно установить и точную концентрацию другого.

В каждом методе используются свои рабочие растворы, индикаторы, решаются соответствующие типовые задачи.

В зависимости от типа реакции, которая происходит во время титрования, различают несколько методов объемного анализа.

Из них наиболее часто применяют:

1. Метод нейтрализации. Основной реакцией служит реакция нейтрализации: взаимодействие кислоты с основанием.
2. Метод оксидиметрии, включающий методы перманганатометрии и йодометрии. В основе лежат реакции окисления-восстановления.
3. Метод осаждения. В основе лежат реакции образования малорастворимых соединений.
4. Метод комплексонометрии - на образование малодиссоциирующих комплексных ионов и молекул.

### **Основные понятия и термины титриметрического анализа.**

**Титрант** - раствор реагента известной концентрации (стандартный раствор).

**Стандартный раствор** – по способу приготовления различают первичные вторичные стандартные растворы. Первичный готовят растворением точного количества чистого химического вещества в определенном количестве растворителя. Вторичный готовят приблизительной концентрации и определяют его концентрацию по первичному стандарту.

**Точка эквивалентности** – момент, когда в добавленном объеме рабочего раствора содержится количество вещества эквивалентное количеству определяемого вещества.

**Цель титрования** - точное измерение объемов двух растворов, в которых содержится эквивалентное количество вещества

**Прямое титрование** – это титрование определенного вещества «А» непосредственно титрантом «Б». Его применяют в том случае, если реакция между «А» и «Б» протекает быстро.

### **Схема титриметрического определения.**

Для проведения титриметрического определения необходимы стандартные (рабочие) растворы, то есть растворы с точной нормальностью или титром. Такие растворы готовят по точной навеске или приблизительной, но тогда точную концентрацию устанавливают титрованием, используя растворы установочных веществ.

Для кислот установочными растворами являются: тетраборат натрия (бура), оксалат натрия, оксалат аммония.

Для щелочей: щавелевая кислота, янтарная кислота

Приготовление раствора включает три этапа:

Расчет навески

Взятие навески

Растворение навески

Если концентрацию устанавливают по точной навеске, её взвешивают на аналитических весах.

Если концентрация не может быть установлена по точной навеске, то её берут на технохимических весах, а в случае жидких веществ отмеривают рассчитанный объем.

Для определения точной концентрации проводят титрование, которое заключается в том, что два раствора реагируют между собой и с помощью индикатора фиксируется точка эквивалентности.

Концентрация одного из растворов (рабочего) точно известна. Как правило, он помещается в бюретку. Второй раствор с неизвестной концентрацией отбирают в конические колбы пипеткой в строго определенных объемах (метод пипетирования), либо растворяют точную навеску в произвольном количестве растворителя (метод отдельных навесок). В каждую колбу добавляют индикатор. Проводят титрование не менее 3 раз, до сходящихся результатов, разница между результатами не должна превышать 0,1 мл.

Заканчивается определение расчетом результатов анализа. Важнейшим моментом является фиксирование точки эквивалентности.

### **Шесть правил титрования.**

1. Титрование проводят в конических стеклянных колбах;
2. Содержимое колбы перемешивают вращательными движениями, не убирая колбу из-под бюретки.
3. Оттянутый конец бюретки должен быть на 1 см ниже верхнего края колбы. Уровень жидкости в бюретке устанавливают на нулевой отметке перед каждым титрованием.
4. Титруют малыми порциями – по каплям.
5. Титрование повторяют не менее 3 раз, до получения сходящихся результатов с отличием не более чем 0,1 мл.
6. После окончания титрования отсчет делений проводят через 20-30 секунд, чтобы дать возможность стечь жидкости, оставшейся на стенках бюретки.

### **Условия титриметрического определения концентрации вещества.**

В объемном анализе основной операцией является измерение объема двух взаимодействующих растворов, один из которых содержит анализируемое вещество, а концентрация второго заранее известна. Неизвестную концентрацию анализируемого раствора определяют, зная соотношение объемов реагирующих растворов и концентрацию одного из них.

Для успешного проведения объемного анализа необходимо соблюдение следующих условий:

Реакция между реагирующими веществами должна идти до конца и протекать быстро и количественно.

Так как при титровании нужно точно установить момент эквивалентности или фиксировать точку эквивалентности, конец реакции между растворами должен быть хорошо заметен по изменению окраски раствора или по появлению окрашенного осадка.



Для установления точки эквивалентности при объемном анализе часто применяют индикаторы

Концентрация раствора одного из растворов (рабочего раствора) должна быть точно известна. Другие вещества, находящиеся в растворе, не должны мешать основной реакции.

## **Приготовление стандартных растворов.**

### **1. Приготовление титрованного раствора по точной навеске исходного вещества**

Основным раствором в объемном анализе является титрованный, или стандартный - раствор исходного реактива, при титровании которым определяют содержание вещества в анализируемом растворе.

Самым простым способом приготовления раствора точно известной концентрации, т.е. характеризующегося определенным титром, является растворение точной навески исходного химически чистого вещества в воде или в другом растворителе и разбавление полученного раствора до требуемого объема. Зная массу ( $a$ ) растворенного в воде химически чистого соединения и объем ( $V$ ) полученного раствора, легко вычислить титр ( $T$ ) приготовленного реактива:

$$T = a/V \text{ (г/мл)}$$

Этим способом готовят титрованные растворы таких веществ, которые можно легко получить в чистом виде и состав которых отвечает точно определенной формуле и не изменяется в процессе хранения. Прямой метод приготовления титрованных растворов применяют лишь в отдельных случаях. Таким путем нельзя приготовить титрованные растворы веществ, которые отличаются большой гигроскопичностью, легко теряют кристаллизационную воду, подвергаются действию диоксида углерода воздуха и т.д.

### **2. Установка титра раствора при помощи установочного вещества**

Этот способ установки титров основан на приготовлении раствора реактива приблизительно требуемой нормальности и последующем точном определении концентрации полученного. Титр или нормальность

приготовленного раствора определяют, титруя им растворы так называемых установочных веществ.

Установочным веществом называют химически - чистое соединение точно известного состава, применяемое для установки титра раствора другого вещества.

На основании данных титрования установочного вещества вычисляют точный титр или нормальность приготовленного раствора.

Раствор химически чистого установочного вещества готовят растворением в воде вычисленного его количества (взвешенного на аналитических весах) и последующим доведением объема раствора до определенной величины в мерной колбе. Отдельные (аликвотные) части приготовленного таким образом раствора отбирают из мерной колбы пипеткой в конические колбы и титруют их раствором, титр которого устанавливают. Титрование проводят несколько раз и берут средний результат.

## **ВЫЧИСЛЕНИЯ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ.**

### **1. Вычисление нормальности анализируемого раствора по нормальности рабочего раствора**

При взаимодействии двух веществ грамм-эквивалент одного вещества реагирует с грамм-эквивалентом другого. Растворы различных веществ одной и той же нормальности содержат в равных объемах одинаковое число грамм-эквивалентов растворенного вещества. Следовательно, одинаковые объемы таких растворов содержат эквивалентные количества вещества. Поэтому, например, для нейтрализации 10 мл 1н. HCl требуется затратить ровно 10 мл 1н. раствора NaOH. Растворы одинаковой нормальности вступают в реакцию в равных объемах.

Зная нормальность одного из двух реагирующих растворов и их объемы, расходуемые на титрование друг друга, легко определить неизвестную нормальность второго раствора. Обозначим нормальность первого раствора через  $N_1$  и его объем через  $V_1$ . Тогда на основании сказанного можно составить равенство

$$V_1N_1=V_2N_2$$

## 2. Вычисление титра по рабочему веществу.

Это выраженная в граммах масса растворённого вещества, содержащаяся в одном миллилитре раствора. Вычисляют титр как отношение массы растворенного вещества к объему раствора (г/мл).

$$T = m / V$$

где:  $m$  -- масса растворённого вещества, г;  $V$  -- общий объём раствора, мл;

$$T = \vartheta * N / 1000. (\text{г} / \text{мл})$$

Иногда для обозначения точной концентрации титрованных растворов пользуются так называемым поправочным коэффициентом или поправкой  $K$ .

$K =$  фактически взятая навеска / рассчитанная навеска.

Поправка показывает, на какое число нужно умножить объем данного раствора, чтобы привести ее к объему раствора определенной нормальности.

Очевидно, что если поправка для данного раствора больше единицы, то действительная нормальность его больше нормальности, принимаемой за эталон; если же поправка меньше единицы, то фактическая нормальность раствора меньше эталонной нормальности.

Пример: Из 1,3400 г х. ч. NaCl приготовлено 200 мл раствора. Вычислите поправку для приведения концентрации приготовленного раствора к точно 0,1 н.

Решение. В 200 мл 0,1 н. раствора NaCl должно содержаться

$$58,44 * 0,1 * 200 / 1000 = 1,1688 \text{ г}$$

$$\text{Отсюда: } K = 1,3400 / 1,1688 = 1,146$$

Можно вычислить поправку как отношение титра приготовленного раствора к титру раствора определенной нормальности:

$K =$  Титр приготовленного раствора / титр раствора определенной нормальности

В нашем примере титр приготовленного раствора равен  $1,340 / 200 = 0,00670$  г/мл

Титр 0,1 Н раствора NaCl равен 0,005844г/мл

Отсюда  $K = 0,00670 / 0,005844 = 1,146$

Вывод: Если поправка для данного раствора больше единицы то действительная нормальность его больше нормальности, принимаемой за эталон; Если поправка меньше единицы, то действительная нормальность его меньше эталонной.

### **3. Вычисление количества определяемого вещества по титру рабочего раствора, выраженному в граммах определяемого вещества.**

Титр рабочего раствора в граммах определяемого вещества равен числу граммов определяемого вещества, которое эквивалентно количеству вещества, содержащегося в 1 мл рабочего раствора. Зная титр рабочего раствора по определяемому веществу Т и объем рабочего раствора, израсходованного на титрование, можно вычислить число граммов (массу) определяемого вещества.

Пример. Вычислить процентное содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в образце, если для титрования навески 0, 100 гр. израсходовано 15,00 мл 0,1н. HCl.

Решение.

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,00$  гр.  $\text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53,00$  гр.

$T(\text{HCl} / \text{Na}_2\text{CO}_3) = \text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot N_{\text{HCl}} / 1000$  г/мл

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{HCl} / \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{HCl}} = 0,0053 \cdot 15,00 = 0,0795$  г.

Процентное содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равно 79,5%

### **4. Вычисление числа миллиграмм-эквивалентов исследуемого вещества.**

Помножив нормальность рабочего раствора на объем его, израсходованный на титрование исследуемого вещества, получим число миллиграмм-эквивалентов растворенного вещества в оттитрованной части исследуемого вещества.

## Список использованной литературы

1. Алексеев В. Н. «Количественный анализ»
2. Золотов Ю. А. «Основы аналитической химии»
3. Крешков А. П., Ярославцев А. А. «Курс аналитической химии. Количественный анализ»
4. Пискарева С. К., Барашков К. М. «Аналитическая химия»
5. Шапиро С. А., Гурвич Я.А. «Аналитическая химия»