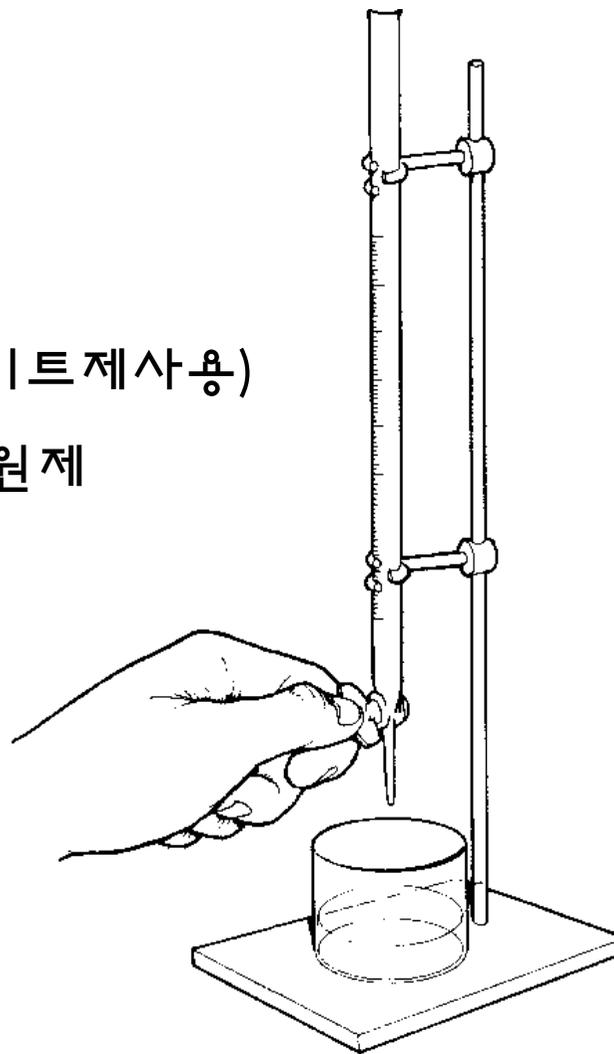


## 5.4 부피분석

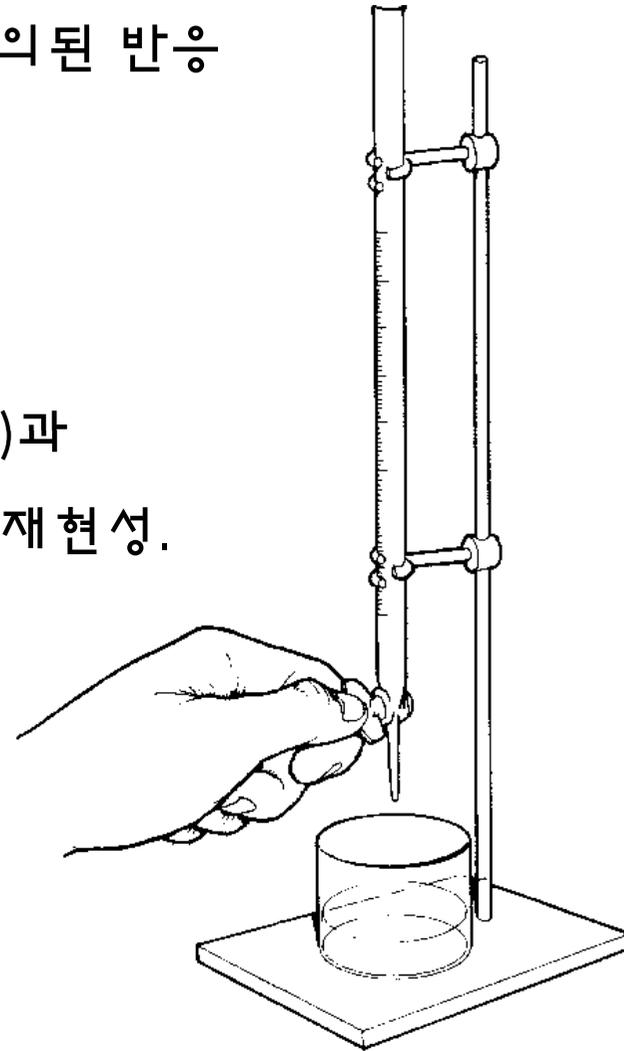
### 부피법 또는 적정법

1. 산-염기 적정 - pH 변화
2. 침전 적정 - 불용성 화합물
3. 착물화법 적정 - 착물 형성 (킬레이트제사용)
4. 산화-환원 적정 - 산화제 또는 환원제



## 적정 조건

1. 반응은 화학량론적이어야 한다. – 잘 정의된 반응
2. 반응이 빨라야 한다.
3. 부반응이 없어야 한다.
4. 반응완결시 현저한 변화 – pH, 지시약
5. 당량점(equivalence point, 반응이 완결)과 종말점(end point, 성질의 변화 관측)의 재현성.
6. 반응은 오른쪽으로 정량적이어야 한다.



## 5.5 부피법 계산 - 몰농도 이용

$$\text{몰수} = \frac{\text{g}}{\text{화학식량 (g/mol)}}; \quad \text{밀리몰수} = \frac{\text{mg}}{\text{화학식량 (mg/mmol)}}$$
$$\text{몰농도} = M = \frac{\text{mol}}{\text{L}}; \quad M = \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$$

$$M (\text{mol/L}) \times L = \text{mol}$$

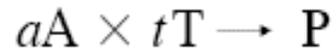
$$M (\text{mmol/mL}) \times \text{mL} = \text{mmol}$$

$$\text{g} = \text{mol} \times \text{화학식량 (g/mol)}$$

$$\text{mg} = \text{mmol} \times \text{화학식량 (mg/mmol)}$$

$$\text{g} = M (\text{mol/L}) \times L \times \text{화학식량 (g/mol)}$$

$$\text{mg} = M (\text{mmol/mL}) \times \text{mL} \times \text{화학식량 (mg/mmol)}$$



A는 분석물질이고 T는 적정시약이며, a/t 비로 반응하여 생성물 P를 만든다

적정시약(T)과 a:t = 1:1 몰비로 반응하는 분석물질(A)의 퍼센트

$$M (\text{mol/L}) \times L = \text{mol} \quad M (\text{mmol/mL}) \times \text{mL} = \text{mmol}$$

$$g = \text{mol} \times \text{화학식량} (\text{g/mol}) \quad \boxed{\text{mg} = \text{mmol} \times \text{화학식량} (\text{mg/mmol})}$$

$$g = M (\text{mol/L}) \times L \times \text{화학식량} (\text{g/mol})$$

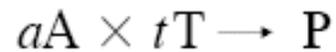
$$\boxed{\text{mg} = M (\text{mmol/mL}) \times \text{mL} \times \text{화학식량} (\text{mg/mmol})}$$



$$\% A = \frac{\text{분율 분석물질}}{\text{분석물질}} \times 100\% = \frac{\text{mg}_{\text{분석물질}}}{\text{mg}_{\text{시료}}} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{mmol} \times \text{화학식량}_{\text{분석물질}} (\text{mg/mmol})}{\text{mg}_{\text{시료}}} \times 100\%$$

$$= \frac{M_{\text{적정시약}} (\text{mmol/mL}) \times \text{mL}_{\text{적정시약}} \times \text{화학식량}_{\text{분석물질}} (\text{mg/mmol})}{\text{mg}_{\text{시료}}} \times 100\%$$



적정시약(T)과  $a:t = 1:1$  몰비로 반응하지 않는 분석물질(A)의 퍼센트

$$\text{mmol}_A = \text{mmol}_T \times \frac{a}{t} \text{ (mmol A/mmol T)}$$

$$\text{mmol}_A = M_T(\text{mmol/mL}) \times \text{mL}_T \times \frac{a}{t} \text{ (mmol A/mmol T)}$$

$$\text{mg}_A = \text{mmol}_A \times \text{화학식량}_A \text{ (mg/mmol)}$$

$$\begin{aligned} \text{mg}_A &= M_T(\text{mmol/mL}) \times \text{mL}_T \times \frac{a}{t} \text{ (mmol A/mmol T)} \\ &\quad \times \text{화학식량}_A \text{ (mg/mmol)} \end{aligned}$$

$$\% A = \frac{\text{분율 분석물질}}{\text{mg 시료}} \times 100\% = \frac{\text{mg 분석물질}}{\text{mg 시료}} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{mmol 적정시약} \times (a/t) \text{ (mmol 분석물질/mmol 적정시약)} \times \text{화학식량}_A \text{ (mg/mmol)}}{\text{mg 시료}} \times 100\%$$

$$= \frac{M_{\text{적정시약}}(\text{mmol/mL}) \times \text{mL}_{\text{적정시약}} \times (a/t) \text{ (mmol 분석물질/mmol 적정시약)} \times \text{화학식량}_A \text{ (mg/mmol)}}{\text{mg 시료}} \times 100\%$$

## 예제 5.18

탄산수소 소듐을 함유하는 시료 0.4671 g을 녹여서 0.1067 M 염산 표준용액으로 적정하여 40.72 mL가 소요되었다. 이 반응은 다음과 같다.



이 시료 중의 탄산수소 소듐의 퍼센트를 계산하십시오.



### 풀이

탄산수소 소듐의 mmol수는 적정에 사용된 산의 mmol수와 1:1로 반응하기 때문에 서로 같다.

$$\text{mmol}_{\text{HCl}} = 0.1067 \text{ mmol/L} \times 40.72 \text{ mL} = 4.344_8 \text{ mmol}_{\text{HCl}} \equiv \text{mmol NaHCO}_3$$

(다른 방법으로 모든 단계를 아래와 같이 해도 같은 답을 얻을 수 있다.)

$$\text{mg}_{\text{NaHCO}_3} = 4.3448 \text{ mmol} \times 84.01 \text{ mg/mmol} = 365.0_1 \text{ mg NaHCO}_3$$

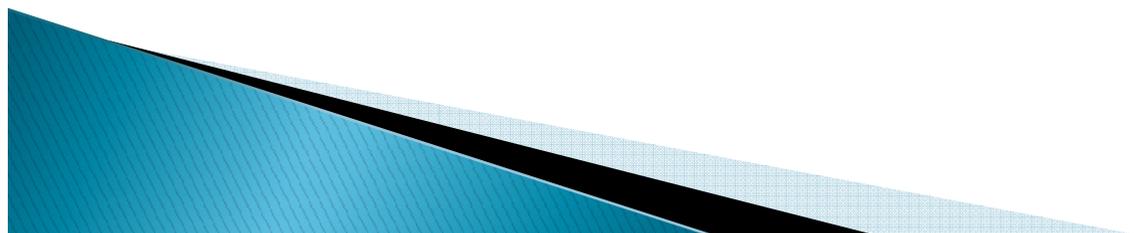
$$\% \text{ NaHCO}_3 = \frac{365.0_1 \text{ mg NaHCO}_3}{467.1 \text{ mg}_{\text{시료}}} \times 100\% = 78.14\% \text{ NaHCO}_3$$

또는 모든 과정을 합하여,

$$\% \text{ NaHCO}_3 = \frac{M_{\text{HCl}} \times \text{mL}_{\text{HCl}} \times \text{화학식량}_{\text{NaHCO}_3}}{\text{mg}_{\text{시료}}} \times 100\%$$

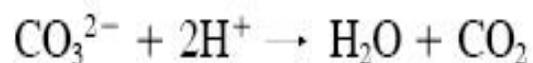
$$= \frac{0.1067 \text{ mmol HCl/mL} \times 40.72 \text{ mL HCl} \times 84.01 \text{ mg NaHCO}_3/\text{mmol}}{467.1 \text{ mg}} \times 100\%$$

$$= 78.14\% \text{ NaHCO}_3$$



## 예제 5.19

0.2638 g의 소다회 시료 중 탄산 소듐을 0.1288 M HCl 표준 용액으로 적정하여 분석하였을 때 적정에서 소비량이 38.27 mL였다. 반응식은 다음과 같다.



시료 중의 탄산 소듐 퍼센트를 계산하시오.



## 풀이

탄산 소듐의 mmol은 그 적정에 사용된 산의 1/2 mmol과 같다. 그러므로 탄산 소듐과 산은 1:2로 반응한다 ( $alt = 1/2$ ).

$$\text{mmol}_{\text{HCl}} = 0.1288 \text{ mmol/mL} \times 38.27 \text{ mL} = 4.929 \text{ mmol HCl}$$

$$\text{mmol}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 4.929 \text{ mmol HCl} \times \frac{1}{2} (\text{mmol Na}_2\text{CO}_3/\text{mmol HCl}) = 2.464_5 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{mg}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2.464_5 \text{ mmol} \times 105.99 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3/\text{mmol} = 261.2_1 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$$

$$\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 = \frac{261.2_1 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3}{263.8 \text{ mg}_{\text{시료}}} \times 100\% = 99.02\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

모든 과정을 합하면 다음과 같다.

$$\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 = \frac{M_{\text{HCl}} \times \text{mL}_{\text{HCl}} \times \frac{1}{2} (\text{mmol Na}_2\text{CO}_3/\text{mmol HCl}) \times \text{화학식량}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\text{mg}_{\text{시료}}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.1288 \text{ mmol HCl/mL} \times 38.27 \text{ mL HCl} \times \frac{1}{2} (\text{mmol Na}_2\text{CO}_3/\text{mmol HCl}) \times 105.99 (\text{mg Na}_2\text{CO}_3/\text{mmol})}{0.2638 \text{ g} \times 1000 \text{ mg/g}}$$

$$\begin{aligned} & \times 100\% \\ & = 99.02\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned}$$



## 예제 5.23

산성 용액 내의 철 (II) 을 0.0206 M 과망가니즈산 포타슘으로 적정하려고 한다.



적정에 40.2 mL가 소요되었다면, 용액 속에 있는 철의 밀리그램수는 얼마인가?

$$\text{mg}_A = M_T(\text{mmol/mL}) \times \text{mL}_T \times \frac{a}{t} (\text{mmol A/mmol T}) \\ \times \text{화학식량}_A (\text{mg/mmol})$$

## 예제 5.23

산성 용액 내의 철 (II) 을 0.0206 M 과망가니즈산 포타슘으로 적정하려고 한다.



적정에 40.2 mL가 소요되었다면, 용액 속에 있는 철의 밀리그램수는 얼마인가?

### 풀이

철과 반응하는 과망가니즈산 이온의 밀리몰수는 철의 밀리몰수의 5배이므로

$$\text{mmol}_{\text{Fe}} = \frac{\text{mg}_{\text{Fe}}}{\text{화학식량}_{\text{Fe}}} = M_{\text{KMnO}_4} \times \text{mL}_{\text{KMnO}_4} \times \frac{5}{1} \text{ (mmol Fe/mmol KMnO}_4\text{)}$$

$$\begin{aligned} \text{mg}_{\text{Fe}} &= 0.0206 \text{ mmol KMnO}_4/\text{mL} \times 40.2 \text{ mL KMnO}_4 \\ &\quad \times 5 \text{ (mmol Fe/mmol MnO}_4^-) \times 55.8 \text{ mg Fe/mmol} \\ &= 231 \text{ mg Fe} \end{aligned}$$

## 표준화와 적정 계산

: 고순도 또는 순도를 아는 적정물질 없을 때  
적정 시약의 표준화를 통해 표준물질의 양으로 적정한다.

$$\text{mmol}_{\text{표준물질}} = \frac{\text{mg}_{\text{표준물질}}}{\text{화학식량}_{\text{표준물질}} (\text{mg}/\text{mmol})}$$

$$\begin{aligned} \text{mmol}_{\text{적정시약}} &= M_{\text{적정시약}} (\text{mmol}/\text{mL}) \times \text{mL}_{\text{적정시약}} \\ &= \text{mmol}_{\text{표준물질}} \times t/a (\text{mmol}_{\text{적정시약}}/\text{mmol}_{\text{표준물질}}) \end{aligned}$$

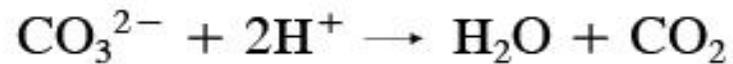
$$M_{\text{적정시약}} (\text{mmol}/\text{mL}) = \frac{\text{mmol}_{\text{표준물질}} \times t/a (\text{mmol}_{\text{적정시약}}/\text{mmol}_{\text{표준물질}})}{\text{mL}_{\text{적정시약}}}$$

모든 과정을 합하여

$$M_{\text{적정시약}} (\text{mmol}/\text{mL}) = \frac{\text{mg}_{\text{표준물질}}/\text{화학식량}_{\text{표준물질}} (\text{mg}/\text{mmol}) \times t/a (\text{mmol}_{\text{적정시약}}/\text{mmol}_{\text{표준물질}})}{\text{mL}_{\text{적정시약}}}$$

## 예제 5.22

진한 염산을 120배 묽혀서 대략적으로 0.1 M HCl 용액을 제조한 다음, 일차 표준물질인 건조된  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.1876 g을 적정하여 표준화하였다.



적정에 35.86 mL의 염산이 소모되었을 때 염산의 몰농도를 계산하십시오.

적정시약

## 풀이

염산의 mmol은 적정된 탄산 소듐의 mmol의 2배와 같다.

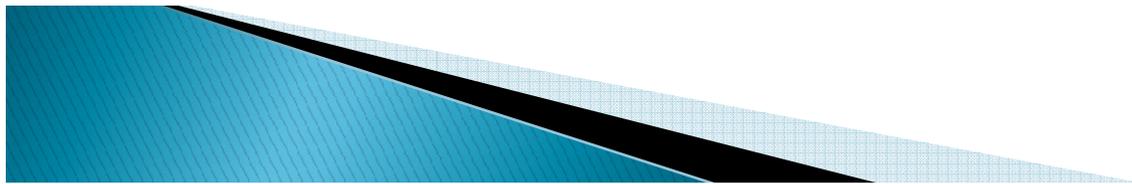
$$\begin{aligned} \text{mmol}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= 187.6 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3 / 105.99 \text{ (mg Na}_2\text{CO}_3/\text{mmol)} \\ &= 1.770_0 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mmol}_{\text{HCl}} &= M_{\text{HCl}} \text{ (mmol/mL)} \times 35.86 \text{ mL HCl} \\ &= 1.770_0 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 \times 2 \text{ (mmol HCl/mmol Na}_2\text{CO}_3) \end{aligned}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{1.770_0 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 \times 2 \text{ (mmol HCl/mmol Na}_2\text{CO}_3)}{35.86 \text{ mL HCl}} = 0.09872 \text{ M}$$

모든 과정을 합하여

$$\begin{aligned} M_{\text{HCl}} &= \frac{(\text{mg}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / \text{화학식량}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times (2/1) \text{ (mmol HCl/mmol Na}_2\text{CO}_3))}{\text{mL}_{\text{HCl}}} \\ &= \frac{[187.6 \text{ mg} / 105.99 \text{ (mg/mmol)}] \times 2 \text{ (mmol HCl/mmol Na}_2\text{CO}_3)}{35.86 \text{ mL}} \\ &= 0.09872 \text{ mmol/mL} \end{aligned}$$



역적정 : 반응이 완결될 때까지 너무 느리게 진행될 경우.

분석물질보다 적정시약을 약간 과량으로 첨가.

과량의 시약을 별도의 표준용액으로 적정하여 정량.

