

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФГБОУ ВПО  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

---

А.В. НИКУЛИНА, Т.А. КУЧМЕНКО

# **КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

УДК 543.24  
ББК Г 442.2я7  
Н65

Научный редактор профессор Т.А. КУЧМЕНКО

Рецензенты:  
кафедра аналитической химии  
Воронежского государственного университета;  
д-р хим. наук Л.И. БЕЛЬЧИНСКАЯ  
(Воронежская государственная лесотехническая академия)

Печатается по решению  
редакционно-издательского совета  
Воронежского государственного университета инженерных технологий

**Никулина, А.В.**

Н65 Кривые титрования [Текст] : учеб. пособие / А.В. Никулина,  
Т.А. Кучменко / Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж:  
ВГУИТ, 2011. – 144 с.

ISBN 978-5-89448-895-0

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями ФГОС ВПО подготовки специалистов по направлениям 020201.65 – «Фундаментальная и прикладная химия», 020501.65 – «Биоинженерия и биоинформатика» и подготовки бакалавров по направлениям 241000.62 – «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 240100.62 – «Химическая технология», 260100.62 – «Продукты питания из растительного сырья», 260200.62 – «Продукты питания животного происхождения», 280700.62 – «Техносферная безопасность», 221700.62 – «Стандартизация и метрология», 240700.62 – «Биотехнология. Пищевая биотехнология». Предназначено для закрепления теоретических циклов Б2 и С2, получения навыков прогнозирования, расчета и анализа кривых титрования.

Н  $\frac{1707000000}{0К2(03)-2011}$  – 54

Без объявл.

УДК 543.24  
ББК Г 442.2я7

ISBN 978-5-89448-895-0

© Никулина А.В.,  
Кучменко Т.А., 2011  
© ФГБОУ ВПО «Воронеж. гос.  
ун-т инж. технол.», 2011

Оригинал-макет данного издания является собственностью Воронежского государственного университета инженерных технологий, его репродуцирование (воспроизведение) любым способом без согласия университета запрещается.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие обеспечивает следующие компетенции:

при подготовке специалистов по направлениям:

020201.65 – «Фундаментальная и прикладная химия»:

- способность использовать в познавательной и профессиональной деятельности базовые знания в области математики и естественных наук (ПК-3);
- умение применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-12);

020501.65 – «Биоинженерия и биоинформатика»:

- способность использовать основные физико-химические и информационные методы исследования, применяемые в области физико-химической биологии, биоинженерии и биоинформатики (ПК-23);

при подготовке бакалавров по направлениям:

241000.62 – «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»:

- способность использовать основные естественно-научные законы для понимания окружающего мира и явлений природы (ПК-2);
- способность планировать экспериментальные исследования, получать, обрабатывать и анализировать полученные результаты (ПК-21);

240100.62 – «Химическая технология»:

- способность к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения (ОК-1);
- использование знания о современной физической картине мира, пространственно-временных закономерностях, строе-

нии вещества для понимания окружающего мира и явлений природы (ПК-2);

- использование знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ПК-3);

- планирование и проведение физических и химических экспериментов, обработка их результатов и оценивание погрешности, математическое моделирование физических и химических процессов и явлений, выдвижение гипотез и установление их границы (ПК-21);

260100.62 – «Продукты питания из растительного сырья»:

- использование основных законов естественно-научных дисциплин в профессиональной деятельности, применение методов математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ОК-10);

- использование основных законов естественно-научных дисциплин в профессиональной деятельности, применение методов математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-1);

- способность использовать в практической деятельности специализированные знания фундаментальных разделов физики, химии, биохимии, математики для освоения физических, химических, биохимических, биотехнологических, микробиологических, теплофизических процессов, происходящих при производстве продуктов питания из растительного сырья (в соответствии с профилем подготовки) (ПК-8);

260200.62 – «Продукты питания животного происхождения»:

- использование основных законов естественно-научных дисциплин в профессиональной деятельности, применение методов математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ОК-10);

280700.62 – «Техносферная безопасность»:

- способность использовать законы и методы математики, естественных, гуманитарных и экономических наук при решении профессиональных задач (ПК-11);

221700.62 – «Стандартизация и метрология»:

- способность применять знание процессов и явлений, происходящих в живой и неживой природе, понимание возможности современных научных методов познания природы и владения ими на уровне, необходимом для решения задач, имеющих естественно-научное содержание и возникающих при выполнении профессиональных функций (ОК-12);

240700.62 – «Биотехнология. Пищевая биотехнология»:

- овладение основными методами и приемами проведения экспериментальных исследований в своей профессиональной области; способность проводить стандартные и сертификационные испытания сырья, готовой продукции и технологических процессов (ПК-7).

## ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ ПОНЯТИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

1. СвР – свойство раствора, изменяющееся при титровании – определяется типом химической реакции между анализируемым веществом и титрантом, зависит от качественного и количественного состава титруемого раствора.
  1. Протолитометрия (кислотно-основное титрование):  
активная кислотность,  $\text{pH} = -\lg \bar{c}_{\text{H}^+}$ .
  2. Редоксиметрия (окислительно-восстановительное титрование): реальный потенциал раствора,  $E$  (В).
  3. Комплексонометрия: концентрация ионов металла,  
 $\text{pMe} = -\lg \bar{c}_{\text{Me}^{n+}}$ .
  4. Седиметрия (осадительное титрование):  
концентрации ионов титруемого вещества и титранта, образующих нерастворимое соединение:  
 $\text{pKt} = -\lg \bar{c}_{\text{Kt}^{n+}}$ , где  $\text{Kt}^{n+}$  - катион, образующий осадок;  
 $\text{pAn} = -\lg \bar{c}_{\text{An}^{n-}}$ , где  $\text{An}^{n-}$  - анион, образующий осадок.
2. АС – аналитический сигнал – количественная характеристика метода, регистрируемая в ходе титрования с помощью приборов, обусловлена методом анализа, природой и концентрацией ионов в титруемом растворе.
  1. Волюмометрия: объем титранта,  $V$  ( $\text{см}^3$ ).
  2. Косвенная потенциометрия (потенциометрическое титрование): ЭДС или потенциал индикаторного электрода, измеренный относительно потенциала электрода сравнения,  $E_{\text{ind}}$  (В).
  3. Амперометрия (амперометрическое титрование): предельный диффузионный ток,  $I_{\text{dif}}$  (мкА).
  4. Косвенная кондуктометрия (кондуктометрическое титрование): сопротивление раствора,  $R$  (Ом) или удельная электропроводность раствора,  $\chi$ , ( $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ).
  5. Кулонометрическое титрование: количество электричества, прошедшее при электролизе через электрохимическую ячейку в ходе титрования,  $Q$  (Кл).

6. Фотометрическое титрование: оптическая плотность раствора,  $A$ .
3. Для расчета, построения кривых титрования необходимы следующие исходные данные:
1. Термодинамические характеристики систем (определяются типом реакции):
    - протолитометрия (кислотно-основное титрование):
      - $K_i$  – константа ионизации слабого электролита ( $K_a$  – слабой кислоты,  $K_b$  – слабого основания);
    - редоксиметрия (окислительно-восстановительное титрование):
      - $E^\circ$  – стандартный редокс-потенциал сопряженной пары (стандартный электродный потенциал);
    - комплексонометрия:
      - $K_{\text{уст}} (\beta)$  – константа устойчивости комплекса;
    - седиметрия (осадительное титрование):
      - $K_s$  – константа растворимости (произведение растворимости, ПР).
  2. Количество вещества, участвующего в реакции:
    - $n_x^0$  – исходное количество эквивалента титруемого вещества, моль;
    - $n_x$  – равновесное количество эквивалента титруемого вещества в колбе (до точки эквивалентности);
    - $n_T$  – добавленное количество эквивалента титранта, моль;
    - $n_{\text{тр}}$  – количество эквивалента титранта, добавленного в точке эквивалентности, моль;
    - $n_T$  – равновесное количество эквивалента титранта в колбе (после точки эквивалентности), моль;
    - $n_{\text{пр}}$  – количество эквивалента образовавшегося продукта реакции, моль.

3. Концентрации веществ, участвующих в реакции:

$c_x^o$  – исходная молярная концентрация эквивалента титруемого раствора, моль/дм<sup>3</sup> или N;

$\bar{c}_x$  – равновесная молярная концентрация эквивалента определяемого вещества в растворе (до точки эквивалентности), моль/дм<sup>3</sup> или N;

$c_T^o$  – исходная молярная концентрация эквивалента раствора титранта, моль/дм<sup>3</sup> или N;

$\bar{c}_T$  – равновесная молярная концентрация эквивалента титранта в титруемом растворе (после точки эквивалентности), моль/дм<sup>3</sup> или N;

$\bar{c}_{пр}$  – равновесная молярная концентрация эквивалента продукта реакции в титруемом растворе, моль/дм<sup>3</sup> или N.

4. Объемы растворов веществ, участвующих в реакции:

$V_x^o$  – исходный объем титруемого раствора (аликвота)<sup>2</sup>, см<sup>3</sup> или дм<sup>3</sup>;

$V_T$  – объем добавленного раствора титранта, см<sup>3</sup> или дм<sup>3</sup>;

$V_{тэ}$  – объем добавленного раствора титранта, соответствующий точке эквивалентности, см<sup>3</sup> или дм<sup>3</sup>;

$V_{общ}$  – общий объем титруемого раствора, см<sup>3</sup> или дм<sup>3</sup>.

4.  $m_x$  – исходная масса титруемого вещества в растворе (г).

5.  $M_x$  – молярная масса эквивалента титруемого вещества (г/моль).

6. Расчетные точки кривой титрования: определяются степенью оттитрованности  $\tau$  (или  $f$ , в долях или %). Выбирается

---

<sup>2</sup> Аликвота – точно известная часть анализируемого раствора, отобранная для титрования пипеткой

0 (0 %); 0,50 (50 %); 0,90 (90 %); 0,99 (99 %); 0,999 (99,9 %);  
1 (100 %) – точка эквивалентности (стехиометричности);  
1,001 (100,1 %); 1,01 (101 %); 1,10 (110 %); 1,50 (150 %) и  
2 (200 %).

7. Наиболее важные точки кривой титрования:

ТЭ – точка эквивалентности (точка стехиометричности) –  
момент титрования, когда вещества прореагировали в  
эквивалентных количествах – 100 % оттитрованности;

ТКТ – точка конца титрования – только для индикаторного  
фиксирования точки эквивалентности – момент, когда  
индикатор начинает изменять свою окраску, соответст-  
вует показателю титрования индикатора.

## 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Титриметрический (волюмометрический) анализ – совокупность методов количественного химического анализа, основанных на измерении объема раствора реагента известной концентрации (титрант), расходуемого на реакцию с определяемым веществом, находящимся в анализируемом растворе.

Анализ осуществляется путем титрования – регулируемого прибавления раствора титранта к анализируемому раствору.

Титрант – раствор реагента с известной концентрацией (обычно рабочий стандартизированный раствор), находящийся, как правило, в бюретке и при титровании добавляемый небольшими порциями к раствору титруемого вещества.

Титриметрическая реакция должна отвечать следующим требованиям: 1) протекать быстро; 2) стехиометрично; 3) до конца; 4) без побочных реакций; 5) должен существовать способ фиксации точки эквивалентности.

Когда количество моль эквивалента добавленного титранта равно количеству моль эквивалента титруемого вещества, достигается момент эквивалентности (точка эквивалентности), описываемый **законом эквивалентов** – вещества реагируют в эквивалентных количествах:

$$n_x^{\circ} = n_{\text{тн}}.$$

Выразив количество эквивалента вещества через легко измеряемые величины (масса вещества, объем раствора), получаем следующий вид закона эквивалентов:

$$\frac{m_x}{M_x} = c_t^{\circ} \cdot V_{\text{тн}} \quad \text{или} \quad c_x^{\circ} \cdot V_x^{\circ} = c_t^{\circ} \cdot V_{\text{тн}}.$$

Главной задачей является прекращение титрования в **момент эквивалентности**. Однако на практике это сложно, и фиксированием момента эквивалентности называют прекращение титрования в момент, максимально приближенный к моменту эквивалентности. Разность между моментом эквивалентности и моментом прекращения титрования определяет точность титрования и называется погрешностью определения. Как правило, до-

пустимой считается погрешность, не превышающая 0,1 %.

Применяют следующие способы фиксирования момента эквивалентности:

1. *Визуальный* – момент окончания реакции устанавливают по резкому изменению окраски раствора, которое регистрируют визуально. В зависимости от природы реагирующих веществ возможно выделить два варианта:

- безиндикаторный – в ходе титрования изменяется окраска сопряженных ионов участников реакции, вспомогательные вещества не применяются;
- индикаторный – с применением вспомогательных веществ:
  - специфических индикаторов – специальных реагентов, усиливающих окраску участников реакции (например, крахмал в иодометрии);
  - индикаторов метода – соединений, не участвующих в реакции, но меняющих свою окраску при изменении различных (в зависимости от метода) свойств раствора в ходе титрования (рН-, металл-, редокс-индикаторы);
  - индикаторов метода осадительного титрования, вступающих в реакцию с титрантом с образованием окрашенных соединений после окончания реакции между титрантом и титруемым веществом (по достижении момента эквивалентности).

2. *Инструментальный* – окончание реакции устанавливают по резкому изменению какого-либо свойства раствора (оптической плотности, сопротивлению и др.), которое регистрируют с помощью прибора.

Инструментальный способ фиксирования момента эквивалентности более точный, но требует применения специальных приборов.

При экологическом мониторинге, анализе пищевых и промышленных продуктов, сырья, основные показатели качества образцов согласно нормативным документам (кислотность, окисляемость, титруемая жесткость) определяют методами титрования с визуальным фиксированием точки эквивалентности, не требующими специального оборудования, обеспечивающим достаточную точность, селективность и простоту анализа.

Значительная часть таких анализов осуществляется титрованием с применением индикаторов. Основная задача при подготовке анализа сводится к выбору индикаторов, позволяющих закончить титрование как можно ближе к моменту эквивалентности. Для правильного выбора индикаторов и условий в кислотно-основном титровании и некоторых видах окислительно-восстановительного титрования необходим расчет кривых титрования (или их отдельных точек).

**Кривые титрования** – графическое отображение изменения аналитического сигнала в процессе титрования, выраженная как зависимость меняющегося свойства раствора (pH, E, pMe, pAg) от объема добавленного титранта или степени оттитрованности определяемого вещества.

**Степень оттитрованности** ( $\tau$  или  $f$ , выражается в долях или %) – доля определяемого вещества, оттитрованная в некоторый момент титрования:

$$\tau = \frac{\bar{n}_x}{n_x^0} = \frac{n_\tau}{n_x^0} = \frac{c_\tau^0 \cdot V_\tau}{c_x^0 \cdot V_x^0} \quad \text{или} \quad \tau = \frac{c_\tau^0 \cdot V_\tau}{c_x^0 \cdot V_x^0} \cdot 100 \%$$

Если для простоты расчетов принимают равными исходные молярные концентрации эквивалентов титранта и титруемого вещества ( $c_\tau^0 = c_x^0$ ), тогда

$$\tau = \frac{V_\tau}{V_x^0} \quad \text{или} \quad \tau = \frac{V_\tau}{V_x^0} \cdot 100 \%$$

В точке эквивалентности степень оттитрованности составляет 1 (100 %) – определяемое вещество полностью прореагировало.

Кривые титрования с визуальным фиксированием точки эквивалентности рассчитывают и строят **до начала титрования**, так как с их помощью выбирают способ и условия титрования, концентрацию титранта и, при необходимости, индикатор, позволяющий фиксировать момент эквивалентности с заданной погрешностью.

Различают несколько способов титрования.

**Прямое титрование** – титрант (Т) находится в бюретке,

определяемое вещество (X) в колбе для титрования:



После фиксации момента эквивалентности расчет проводится по закону эквивалентов  $n_x^o = n_{T_3}$ .

Это наиболее простой и часто применяемый способ титрования, когда реакция между титрантом и титруемым веществом отвечает требованиям к титриметрической реакции (с. 10).

**Реверсное титрование** – титрант (Т) находится в колбе для титрования, определяемое вещество (X) – в бюретке.



После фиксации момента эквивалентности расчет проводится по закону эквивалентов  $n_x^o = n_{T_3}$ .

Применяется когда раствор титранта неустойчив, например, раствор иода  $I_2$  в иодиметрии, или если добавление анализируемого вещества к титранту вблизи точки эквивалентности вызывает более резкое изменение свойств раствора, чем при добавлении титранта к анализируемому веществу (определяется по кривой титрования).

Если реакция между титрантом и анализируемым веществом не соответствует требованиям, предъявляемым к реакции титрования (протекает медленно, нестехиометрично, затруднено фиксирование точки эквивалентности), то применяют заместительное или обратное титрование.

**Заместительное титрование** – титруется не само определяемое вещество (X), а соединение (B), на которое определяемое вещество эквивалентно замещено:



По закону эквивалентов  $n_x^0 = n_B$ ;  $n_B = n_{\text{тв}}(A)$ , следовательно,

$$n_x^0 = n_{\text{тв}}(A)$$

или

↓ T



где A – реагент, реагирующий с определяемым веществом X в эквивалентных количествах.

*Условия:* вещество A не взаимодействует с титрантом T.

По закону эквивалентов  $n_x^0 = n_{\text{тв}}$ ;  $n_B = n_{\text{тв}}$ , следовательно,

$$n_x^0 = n_{\text{тв}}.$$

Примером заместительного титрования является реакция стандартизации (установления молярной концентрации эквивалента и титра) рабочего раствора тиосульфата натрия (иодометрия). Стандартным веществом является дихромат калия, который взаимодействует с тиосульфатом натрия нестехиометрично (следовательно, прямое титрование неприменимо). К дихромату калия добавляют иодид калия, и выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия:

↓  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



$$n_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^0 = n_{1/2\text{I}_2}^0; n_{1/2\text{I}_2}^0 = n_{1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^0, \text{ следовательно,}$$

$$n_{1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^0 = n_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^0.$$

**Обратное титрование или титрование по остатку** – титруется остаток реагента (С) или титранта (Т), добавленного в избытке к определяемому веществу и прореагировавшего с ним в эквивалентных количествах:

↓ T



*Условия:*

- 1) количество добавленного избытка должно быть точно известно;

2) вещество Д, являющееся продуктом взаимодействия титруемого вещества Х и добавленного в избытке вещества С, не взаимодействует с титрантом Т.

По закону эквивалентов:  $n_x^0 = n(C_{\text{избыток}}) - n(C_{\text{остаток}})$ ;  
 $n(C_{\text{остаток}}) = n_{\text{ТЭ}}$ , следовательно,  $n_x^0 = n(C_{\text{избытка}}) - n_{\text{ТЭ}}$

или

↓ F



*Условия:* вещество Е, являющееся продуктом взаимодействия титруемого вещества Х и добавленного в избытке титранта метода Т, не взаимодействует с веществом F, применяемым для определения количества остатка титранта.

По закону эквивалентов:  $n_x^0 = n(T_{\text{избыток}}) - n(T_{\text{остаток}})$ ;  
 $n(T_{\text{остаток}}) = n_{\text{ТЭ}}(F)$ , следовательно,  $n_x^0 = n(C_{\text{избытка}}) - n_{\text{ТЭ}}(F)$ .

Примером обратного титрования является иодометрическое определение аскорбиновой кислоты в растворах. Для проведения анализа к раствору аскорбиновой кислоты добавляют избыток иода (количество иода известно), и, после завершения реакции, оставшийся иод оттитровывают стандартизированным раствором тиосульфата натрия:

↓ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



По закону эквивалентов:  $n_{1/2C_6H_8O_6}^0 = n_{1/2I_2(\text{избыток})} - n_{1/2I_2(\text{остаток})}$  ;  
 $n_{1/2I_2(\text{остаток})} = n_{1/1Na_2S_2O_3}$ , следовательно,

$$n_{1/2C_6H_8O_6}^0 = n_{1/2I_2(\text{избыток})} - n_{1/1Na_2S_2O_3}$$

В каждом случае способ титрования выбирается в соответствии с решаемой задачей.

## 2. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ МЕТОДОВ С ВИЗУАЛЬНЫМ ФИКСИРОВАНИЕМ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Для титрования с визуальным фиксированием точки экви-

валентности кривые рассчитывают заранее, чтобы выбрать (или изменить) на практике условия титрования. Расчет производят по специальным формулам в соответствии с типом реакции и качественным составом титруемого раствора в каждой расчетной точке. В применяемых уравнениях учитывают концентрации участников реакции в титруемом растворе в каждый момент титрования. Основное внимание уделяют точкам кривой титрования, расположенным вблизи момента эквивалентности: расчетные точки кривой титрования составляют 0 (0 %), 0,5 (50 %), 0,9 (90 %), 0,99 (99 %), 0,999 (99,9 %), 1 (100 %), 1,001 (100,1 %), 1,01 (101 %), 1,1 (110 %), 1,5 (150 %) и 2 (200 %) оттитрованности.

Наиболее важными для расчета являются:

– **точка эквивалентности ТЭ** (точка стехиометричности) – точка на кривой титрования, соответствующая моменту эквивалентности;

– **скачок на кривой титрования** – резкое изменение рассчитываемого свойства раствора вблизи момента эквивалентности. Определяется диапазоном  $\tau$ , который соответствует заданной точности титрования.

Точность титрования (0,05; 0,1; 0,5 или 1 %) задается допустимой погрешностью фиксирования момента эквивалентности и определяется решаемой практической задачей. Как правило, достаточной принимают точность титрования 0,1 %, скачок соответственно определяется изменением свойства раствора между точками 0,999 (99,9 %) и 1,001 (100,1 %), т.е.  $(100,0 \pm 0,1) \%$ .

Кроме заданной точности титрования на величину скачка влияют следующие параметры:

1) природа реагирующих веществ:

– чем **сильнее свойства** веществ, участвующих в реакции (сильнее кислотные, основные; или окислительные, восстановительные; или комплексообразующие свойства; или способность к осаждению), тем **больше скачок**;

2) концентрация реагирующих веществ:

– чем **больше концентрация** реагирующих веществ, тем **больше скачок**;

3) температура:

– при **уменьшении температуры** скачок **увеличивается**

(изменение температуры приводит к изменению термодинамических констант, описывающих равновесные процессы, происходящие в растворах –  $K_b$ ,  $K_w$ ,  $K_{гидр}$ ,  $K_{уст}$ ,  $E^0$  и межфазных  $K_s$ );

4) pH:

– изменение pH приводит к изменению качественного и количественного состава продуктов реакции (например, при перманганатометрическом титровании);

5) природа растворителя:

– природа растворителя влияет на свойства реагирующих веществ, реальные концентрации участников титрования, значение констант, описывающих равновесия в растворах.

Изменяя эти параметры, на практике возможно повысить правильность титрования, расширить аналитические возможности методов.

## 2.1. РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ УЧАСТНИКОВ ТИТРОВАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ТОЧКАХ КРИВОЙ

Для расчета и построения кривых титрования необходимо правильно определить количественный состав титруемого раствора – равновесные концентрации веществ (титрант, титруемое вещество, продукты реакции), соответствующих каждому моменту титрования.

Существует два способа расчета равновесных концентраций участников титрования:

- без учета разбавления (примерный, без учета объема добавленного титранта);
- с учетом разбавления (точный, с учетом объема добавленного титранта).

### 2.1.1. Расчет без учета разбавления

При расчете кривой титрования без учета разбавления принимают условие, что объем титруемого раствора в процессе титрования не изменяется. То есть, для любого момента титрования, общий объем раствора ( $V_{общ}$ ) равен исходному объему титруемо-

го раствора. Такое допущение незначительно искажает результаты расчета, так как равновесные концентрации, рассчитанные с помощью этих объемов, во всех уравнениях логарифмируются. При этом важен только порядок числа (0,01; 0,1; 1; 10; 100; 1000 и т. д.), а не его точное значение. Например,

$$\lg 0,005 = -2,3 \approx -2;$$

$$\lg 0,010 = -2,0;$$

$$\lg 0,020 = -1,7 \approx -2.$$

Для простоты расчет проводят при равных молярных концентрациях эквивалента титранта и титруемого вещества ( $c_x^0 = c_t^0$ ) и их значения обычно принимают равным  $0,1 N$ .

Исходный объем титруемого раствора выбирают равным  $100,0 \text{ см}^3$ , следовательно, и общий объем титруемого раствора  $V_{\text{общ}}$  в любой момент титрования будет также равен  $100,0 \text{ см}^3$  (кривую титрования строят без учета разбавления).

В этом случае (по закону эквивалентов) точка эквивалентности будет достигнута при  $V_t = 100,0 \text{ см}^3$  ( $\tau = 100\%$ ); расчетные точки кривой титрования будут соответствовать следующим объемам: 0,0, 90,0, 99,0, 99,9, 100,0, 100,1, 101,0, 110,0 и  $200,0 \text{ см}^3$  добавленного титранта.

**I. В исходной точке титрования** ( $\tau = 0\%$ ,  $V_t = 0 \text{ см}^3$ ) – к титруемому раствору титрант еще не добавлен – равновесная концентрация титруемого вещества ( $\bar{c}_x$ ) равна исходной концентрации ( $c_x^0$ ):  $\bar{c}_x = c_x^0$ .

**II. Для всех моментов титрования до точки эквивалентности** ( $\tau < 100\%$ ) количество титруемого вещества в титруемом растворе превышает количество добавленного титранта ( $V_t < 100 \text{ см}^3$ ). Следовательно, после их взаимодействия в растворе содержатся продукты реакции и титруемое вещество (остаток).

**1) Равновесная концентрация титруемого вещества в титруемом растворе.**

Остаточное количество титруемого вещества рассчитывается как разность между исходным и прореагировавшим с титрантом количествами анализируемого вещества  $n_x^{\text{ост}}$ . По закону эквива-

лентов  $n_x^{\text{реак}}$  равно количеству добавленного в раствор титранта, следовательно:

$$\bar{n}_x = n_x^0 - n_x^{\text{реак}} = n_x^0 - n_T \text{ или } \bar{c}_x \cdot V_{\text{общ}} = c_x^0 \cdot V_x^0 - c_x^0 \cdot V_T.$$

Так как исходные концентрации титруемого раствора и титранта равны (согласно допущению), то

$$\bar{c}_x \cdot V_{\text{общ}} = c_x^0 \cdot V_x^0 - c_x^0 \cdot V_T = c_x^0 (V_x^0 - V_T); \quad \bar{c}_x = \frac{c_x^0 (V_x^0 - V_T)}{V_{\text{общ}}}.$$

Пример: для момента титрования  $\tau = 99\% \Rightarrow V_T = 99,0 \text{ см}^3 \Rightarrow$   
 $\Rightarrow \bar{c}_x = \frac{0,1 \text{ N} \cdot (100,0 \text{ см}^3 - 99,0 \text{ см}^3)}{100,0 \text{ см}^3} = 10^{-3} \text{ N}.$

## 2) Равновесная концентрация продуктов реакции в титруемом растворе.

Рассчитывается по закону эквивалентов по веществу, находящемуся в недостатке (до точки эквивалентности количество продуктов  $\bar{n}_{\text{пр}}$  определяется количеством добавленного титранта

$$n_T): \bar{n}_{\text{пр}} = n_T \text{ или } \bar{c}_{\text{пр}} \cdot V_{\text{общ}} = c_T^0 \cdot V_T,$$

где  $\bar{c}_{\text{пр}}$  – равновесная концентрация продукта в растворе;

$c_T^0$  – концентрация добавляемого титранта.

$$\bar{c}_{\text{пр}} = \frac{c_T^0 \cdot V_T}{V_{\text{общ}}}.$$

Пример: для момента титрования  $\tau = 90,0\% \Rightarrow V_T = 90,0 \text{ см}^3 \Rightarrow$   
 $\Rightarrow \bar{c}_{\text{пр}} = \frac{0,1 \text{ N} \cdot 90,0 \text{ см}^3}{100,0 \text{ см}^3} \approx 10^{-1} \text{ N}$  (так как 90,0 и 100,0 числа одного порядка, то их можно сократить).

**III. Точка эквивалентности ( $\tau = 100\%$ )** – момент титрования, когда в титруемый раствор добавлено  $100,0 \text{ см}^3$  титранта, в растворе присутствует **только продукты реакции**, количество которых равно исходному количеству титруемого вещества  $n_x^0$  или количеству добавленного титранта  $n_T$ :

$$\bar{n}_{\text{пр}} = n_{\text{х}}^{\circ} = n_{\text{тз}} \quad \text{или} \quad \bar{c}_{\text{пр}} = \frac{c_{\text{т}}^{\circ} \cdot V_{\text{тз}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{c_{\text{х}}^{\circ} \cdot V_{\text{х}}^{\circ}}{V_{\text{общ}}}$$

Пример: для момента титрования  $\tau = 100\% \Rightarrow V_{\text{т}} = 100,0 \text{ см}^3 \Rightarrow$   
 $\Rightarrow \bar{c}_{\text{пр}} = \frac{0,1 \text{ N} \cdot 100,0 \text{ см}^3}{100,0 \text{ см}^3} = 10^{-1} \text{ N}$ .

**IV.** Для всех моментов титрования после точки эквивалентности ( $\tau > 100\%$ ) количество добавленного титранта превышает количество титруемого вещества в растворе ( $V_{\text{т}} > 100,0 \text{ см}^3$ ), поэтому после их взаимодействия в растворе содержится продукт реакции и избыток титранта:

**1) Равновесная концентрация титранта в титруемом растворе.**

Количество избытка титранта  $\bar{n}_{\text{т}}$  рассчитывается как разность между количествами добавленного и прореагировавшего титранта. По закону эквивалентов прореагировавшее количество титранта равно исходному количеству титруемого вещества, следовательно:

$$\bar{n}_{\text{т}} = n_{\text{т}} - n_{\text{х}}^{\circ} \quad \text{или} \quad \bar{c}_{\text{т}} \cdot V_{\text{общ}} = c_{\text{т}}^{\circ} \cdot V_{\text{т}} - c_{\text{х}}^{\circ} \cdot V_{\text{х}}^{\circ}$$

Так как исходные концентрации титруемого раствора и титранта равны (согласно принятому допущению), то

$$\bar{c}_{\text{т}} \cdot V_{\text{общ}} = c_{\text{т}}^{\circ} \cdot V_{\text{т}} - c_{\text{т}}^{\circ} \cdot V_{\text{х}}^{\circ} = c_{\text{т}}^{\circ} (V_{\text{т}} - V_{\text{х}}^{\circ}) \Rightarrow \bar{c}_{\text{т}} = \frac{c_{\text{т}}^{\circ} (V_{\text{т}} - V_{\text{х}}^{\circ})}{V_{\text{общ}}}$$

Пример: для момента титрования  $\tau = 110\% \Rightarrow V_{\text{т}} = 110,0 \text{ см}^3 \Rightarrow$   
 $\Rightarrow \bar{c}_{\text{т}} = \frac{0,1 \text{ N} \cdot (110,0 \text{ см}^3 - 100,0 \text{ см}^3)}{100,0 \text{ см}^3} = 10^{-2} \text{ N}$ .

**2) Равновесная концентрация продуктов реакции в титруемом растворе.**

После точки эквивалентности при расчете без учета разбавления  $\bar{c}_{\text{пр}}$  остается величиной постоянной и равной  $\bar{c}_{\text{пр}}$  в точке эквивалентности.

**Расчет равновесных концентраций  
участников реакции без учета разбавления**

$$(c_x^0 = c_T^0; V_{\text{общ}} = V_x^0 = 100 \text{ см}^3)$$

Момент титрования	Формулы для расчета		
	$\bar{c}_x$	$\bar{c}_T$	$\bar{c}_{\text{тп}}$
Начало титрования: $\tau = 0 \%$ ; $V_T = 0 \text{ см}^3$	$\bar{c}_x = c_x^0$	–	–
До точки эквивалентности: $0 \% < \tau < 100 \%$ ; $V_T < 100,0 \text{ см}^3$	$\bar{c}_x = \frac{c_x^0(V_x^0 - V_T)}{V_{\text{общ}}}$	–	$\bar{c}_{\text{тп}} = \frac{c_T^0 \cdot V_T}{V_{\text{общ}}}$
Точка эквивалентности: $\tau = 100 \%$ ; $V_T = 100,0 \text{ см}^3$	–	–	$\bar{c}_{\text{тп}} = \frac{c_T^0 \cdot V_T^0}{V_{\text{общ}}} = \frac{c_x^0 \cdot V_x^0}{V_{\text{общ}}}$
После точки эквивалентности: $\tau > 100 \%$ ; $V_T > 100,0 \text{ см}^3$	–	$\bar{c}_T = \frac{c_T^0(V_T - V_x^0)}{V_{\text{общ}}}$	$\bar{c}_{\text{тп}} = \text{const}$ (равна $\bar{c}_{\text{тп}}$ в ТЭ)

Рассмотренные приемы для расчета компонентов титруемого раствора в различные моменты титрования обобщены в табл. 1.

### 2.1.2. Расчет с учетом разбавления

В ходе титрования объем титруемого раствора увеличивается. Не учитывая межмолекулярные взаимодействия в растворе можно принять  $V_{\text{общ}} = V_x^0 + V_T$ .

Если исходные концентрации титранта и титруемого вещества не равны ( $c_x^0 \neq c_T^0$ ), то объем титранта, соответствующий ТЭ, рассчитывают по закону эквивалентов:

$$V_{\text{тз}} = \frac{c_x^0 \cdot V_x^0}{c_t^0}$$

При этом объем титранта в других точках кривой титрования рассчитывают с учетом степени оттитрованности раствора:

$$\tau = \frac{c_t^0 \cdot V_t}{c_x^0 \cdot V_x^0} \Rightarrow V_t = \frac{\tau \cdot c_x^0 \cdot V_x^0}{c_t^0} \text{ или } V_t = \tau \cdot V_{\text{тз}}$$

**Пример:** *рассчитать объем добавленного титранта в точке эквивалентности, при степени оттитрованности раствора 99,9 % и 100,1 % при титровании 30 см<sup>3</sup> 0,1 N раствора титрантом с молярной концентрацией эквивалента 0,15 N:*

$$1) V_{\text{тз}} = \frac{0,1 N \cdot 30,0 \text{ см}^3}{0,15 N} = 20,0 \text{ см}^3;$$

$$2) \tau = 99,9 \% \Rightarrow V_t = 0,999 \cdot V_{\text{тз}} = 0,999 \cdot 20,0 = 19,98 \text{ см}^3;$$

$$3) \tau = 100,1 \%: V_t = 1,001 \cdot V_{\text{тз}} = 1,001 \cdot 20,0 = 20,02 \text{ см}^3.$$

В формулах для расчета равновесных концентраций участников реакции учитывают разбавление раствора при титровании.

**I. Исходная точка титрования** ( $\tau = 0 \%$ ). Расчет при  $V_t = 0 \text{ см}^3$  не отличается от расчетов при построении кривой титрования без учета разбавления – в растворе равновесная концентрация титруемого вещества ( $\bar{c}_x$ ) равна исходной концентрации ( $c_x^0$ ).

**II. Моменты титрования до точки эквивалентности** ( $\tau < 100 \%$ ). До точки эквивалентности ( $V_t < V_{\text{тз}}$ ) в растворе накапливаются продукты реакции и уменьшается содержание титруемого вещества.

**1) Равновесная концентрация титруемого вещества в титруемом растворе.**

До точки эквивалентности количество титруемого вещества превышает количество добавленного титранта, следовательно:

$$\bar{n}_x = n_x^0 - n_x^{\text{раср}} = n_x^0 - n_t \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \bar{c}_x \cdot (V_x^o + V_t) = c_x^o \cdot V_x^o - c_t^o \cdot V_t; \quad \bar{c}_x = \frac{c_x^o \cdot V_x^o - c_t^o \cdot V_t}{V_x^o + V_t}.$$

**Пример:** *рассчитать молярную концентрацию эквивалента титруемого вещества, оставшегося в растворе после добавления 15,0 см<sup>3</sup> раствора титранта с молярной концентрацией эквивалента 0,15 N к 30,0 см<sup>3</sup> исходного раствора с концентрацией 0,10 N.*

При решении таких задач необходимо убедиться, что расчетная точка находится до момента эквивалентности, т. е. что  $n_x^o > n_t$ :  $0,10 N \cdot 30,0 \text{ см}^3 > 0,15 N \cdot 15,0 \text{ см}^3$ ; 3 ммоль > 2,25 ммоль, следовательно,  $\bar{c}_x = \frac{0,10 N \cdot 30,0 \text{ см}^3 - 0,15 N \cdot 15,0 \text{ см}^3}{30,0 \text{ см}^3 + 15,0 \text{ см}^3} = 0,017 N$ .

**2) Равновесная концентрация продуктов реакции в титруемом растворе.**

Количество продукта определяется количеством добавленного титранта, так как до точки эквивалентности его меньше, чем титруемого вещества:

$$\bar{n}_{\text{пр}} = n_t \Rightarrow \bar{c}_{\text{пр}} \cdot (V_x^o + V_t) = c_t^o \cdot V_t; \quad \bar{c}_{\text{пр}} = \frac{c_t^o \cdot V_t}{V_x^o + V_t}.$$

**Пример:** *рассчитать молярную концентрацию эквивалента продукта реакции в титруемом растворе после добавления 17,0 см<sup>3</sup> раствора титранта с молярной концентрацией эквивалента 0,17 N к 30,0 см<sup>3</sup> исходного раствора с концентрацией 0,10 N.*

Убедимся, что расчетная точка находится до точки эквивалентности ( $n_x^o > n_t$ ):

$0,10 N \cdot 30,0 \text{ см}^3 > 0,17 N \cdot 17,0 \text{ см}^3$ ; 3 ммоль > 2,89 ммоль, следовательно,  $\bar{c}_{\text{пр}} = \frac{0,17 N \cdot 17,0 \text{ см}^3}{30,0 \text{ см}^3 + 17,0 \text{ см}^3} = 0,02 N$ .

**III. Точка эквивалентности ( $\tau = 100\%$ )** – момент титрования, когда в титруемый раствор добавлено эквивалентное количество титранта ( $V_t = V_{\text{тн}}$ ), в растворе присутствует только **продукты** реакции, количество которых равно исходному количеству

титруемого вещества  $n_x^0$  или количеству добавленного титранта

$$n_{\text{тв}} : \bar{c}_{\text{пр}} = n_x^0 = n_{\text{тв}} \quad \text{или} \quad \bar{c}_{\text{пр}} = \frac{c_{\text{т}}^0 \cdot V_{\text{тв}}}{V_x^0 + V_{\text{т}}} = \frac{c_x^0 \cdot V_x^0}{V_x^0 + V_{\text{т}}}$$

**Пример:** *рассчитать молярную концентрацию эквивалента продукта реакции в титруемом растворе после добавления 20,0 см<sup>3</sup> раствора титранта с молярной концентрацией эквивалента 0,15 N к 30,0 см<sup>3</sup> исходного раствора с концентрацией 0,10 N.*

Убедимся, что расчетная точка соответствует точке эквивалентности ( $n_x^0 = n_{\text{т}}$ ):

$0,10 \text{ N} \cdot 30,0 \text{ см}^3 = 0,15 \text{ N} \cdot 20,0 \text{ см}^3$ ; 3 ммоль = 3 ммоль, следовательно,

$$\bar{c}_{\text{пр}} = \frac{0,15 \text{ N} \cdot 20,0 \text{ см}^3}{30,0 \text{ см}^3 + 20,0 \text{ см}^3} = \frac{0,10 \text{ N} \cdot 30,0 \text{ см}^3}{30,0 \text{ см}^3 + 20,0 \text{ см}^3} = 0,06 \text{ N}.$$

**IV. Моменты титрования после точки эквивалентности ( $\tau > 100\%$ ).** При добавлении в раствор избыточного количества титранта ( $V_{\text{т}} > V_{\text{тв}}$ ), титруемый раствор содержит **непрореагировавший титрант и продукты реакции:**

**1) Равновесная концентрация титранта в титруемом растворе.**

За точкой эквивалентности количество титруемого вещества меньше количества добавленного титранта, следовательно:

$$n_{\text{т}}^{\text{исб}} = n_{\text{т}} - n_x^0 \quad \text{или} \quad \bar{c}_{\text{т}} \cdot (V_x^0 + V_{\text{т}}) = c_{\text{т}}^0 \cdot V_{\text{т}} - c_x^0 \cdot V_x^0;$$

$$\bar{c}_{\text{т}} = \frac{c_{\text{т}}^0 \cdot V_{\text{т}} - c_x^0 \cdot V_x^0}{V_x^0 + V_{\text{т}}}.$$

**Пример:** *рассчитать молярную концентрацию эквивалента продукта реакции в титруемом растворе после добавления 27,0 см<sup>3</sup> раствора титранта с молярной концентрацией эквивалента 0,15 N к 30,0 см<sup>3</sup> исходного раствора с концентрацией 0,10 N.*

Убедимся, что расчетная точка находится за точкой эквивалентности ( $n_x^o < n_T$ ):

$$0,10 N \cdot 30,0 \text{ см}^3 > 0,15 N \cdot 27,0 \text{ см}^3; 3 \text{ ммоль} < 4,1 \text{ ммоль},$$

следовательно,

$$\bar{c}_T = \frac{0,15 N \cdot 27,0 \text{ см}^3 - 0,10 N \cdot 30,0 \text{ см}^3}{30,0 \text{ см}^3 + 27,0 \text{ см}^3} = 0,02 N.$$

## 2) Равновесная концентрация продуктов реакции в титруемом растворе.

Равновесная концентрация продуктов реакции после точки эквивалентности уменьшается вследствие разбавления раствора. Количество продукта определяется исходным количеством титруемого вещества, так как за точкой эквивалентности его меньше, чем добавленного титранта:

$$\bar{n}_{\text{пр}} = n_x^o \Rightarrow \bar{c}_{\text{пр}} \cdot (V_x^o + V_T) = c_x^o \cdot V_x^o; \bar{c}_{\text{пр}} = \frac{c_x^o \cdot V_x^o}{V_x^o + V_T}.$$

*Пример: рассчитать молярную концентрацию эквивалента продукта реакции после добавления 27,0 см<sup>3</sup> раствора титранта с молярной концентрацией эквивалента 0,15 N к 30,0 см<sup>3</sup> исходного раствора с концентрацией 0,10 N.*

Убедимся, что расчетная точка находится за точкой эквивалентности ( $n_x^o < n_T$ ):

$$0,10 N \cdot 30,0 \text{ см}^3 > 0,15 N \cdot 27,0 \text{ см}^3; 3 \text{ ммоль} < 4,1 \text{ ммоль},$$

следовательно,  $\bar{c}_{\text{пр}} = \frac{0,10 N \cdot 30,0 \text{ см}^3}{30,0 \text{ см}^3 + 27,0 \text{ см}^3} = 0,05 N.$

Расчет равновесных концентраций участников реакции  
с учетом разбавления

Момент титрования	Формулы для расчета		
	$\bar{c}_x$	$\bar{c}_T$	$\bar{c}_{\text{тп}}$
Начало титрования: $\tau = 0\%$ ; $V_T = 0 \text{ см}^3$	$\bar{c}_x = c_x^0$	–	–
До точки эквивалентности: $0\% < \tau < 100\%$ ; $V_T < 100,0 \text{ см}^3$	$\bar{c}_x = \frac{c_x^0 \cdot V_x^0 - c_T^0 \cdot V_T}{V_x^0 + V_T}$	–	$\bar{c}_{\text{тп}} = \frac{c_T^0 \cdot V_T}{V_x^0 + V_T}$
Точка эквивалентности: $\tau = 100\%$ ; $V_T = 100,0 \text{ см}^3$	–	–	$\bar{c}_{\text{тп}} = \frac{c_T^0 \cdot V_m}{V_x^0 + V_T} = \frac{c_x^0 \cdot V_x^0}{V_x^0 + V_T}$
После точки эквивалентности: $\tau > 100\%$ ; $V_T > 100,0 \text{ см}^3$	–	$\bar{c}_T = \frac{c_T^0 \cdot V_T - c_x^0 \cdot V_x^0}{V_x^0 + V_T}$	$\bar{c}_{\text{тп}} = \frac{c_x^0 \cdot V_x^0}{V_x^0 + V_T}$

Рассмотренные примеры для расчета компонентов титруемого раствора в различные моменты титрования обобщены в табл. 2.

## 2.2. ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

Рассчитанные равновесные концентрации участников реакции подставляют в формулы для расчета значений, характеризующих соответствующее свойство раствора (СвР) в расчетных точках. По полученным данным строят кривые титрования, в координатах СвР =  $f(\tau)$  или СвР =  $f(V_T)$ . При построении кривых титрования важно соблюдать масштаб, так как расчетные точки сосредоточены вблизи точки эквивалентности. Построим кривую титрования (рис. 1) по заданным в качестве примера значениям:

$\tau, \%$	0	50,0	90,0	99,0	99,9	100,0	100,1	101,0	110,0	150,0	200,0
СвР	2,9	4,8	5,8	6,8	7,8	8,9	10,0	11,0	12,0	12,7	13,0

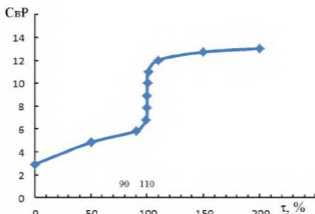


Рис. 1. Общий вид кривой титрования

После построения графика в координатах  $SвР = f(\tau)$  или  $SвР = f(V_\tau)$ , на полученной кривой титрования выделяют:

1. Точка эквивалентности (рис. 2) – ТЭ – расположена на кривой титрования, соответствует объему титранта в точке эквивалентности ( $\tau = 100 \%$ ).

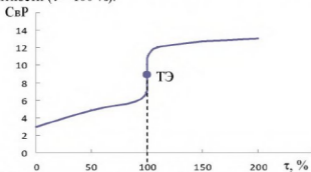


Рис. 2. Кривая титрования с нанесенной на нее точкой эквивалентности

2. Скачок на кривой титрования (рис. 3) – область точек, соответствующих резко изменению значений функции в ходе титрования. Величина скачка определяется заданной точностью

(с. 16). Скачок включает три точки: точку эквивалентности (ТЭ) и две ближайшие к ней – недотитрованную, обычно на 0,1 % ( $\tau = 99,9\%$ ) и перетитрованную, обычно на 0,1 % ( $\tau = 100,1\%$ ).

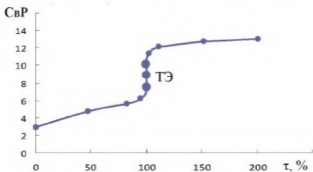


Рис. 3. Кривая титрования с нанесенной на нее точкой эквивалентности и скачком на кривой титрования

Полученную кривую титрования анализируют, чтобы правильно решить практические задачи: по величине скачка и виду кривой титрования выбирают способ и условия титрования.

Если величина скачка меньше 2 единиц ( $\Delta pH$ ,  $\Delta pMe$ ) или 0,12 В ( $\Delta E$ ), то титрование на уровне выбранной точности с визуальным фиксированием момента эквивалентности невозможно. Следует или выбрать другую точность титрования (например, вместо заданной 0,1 % проанализировать возможность титрования с точностью 0,5 или 1 %), или на практике изменить параметры титрования, влияющие на скачок (стр. ), то есть, если возможно, выбрать более сильный титрант, увеличить его концентрацию, изменить температуру, pH или провести неводное титрование. Если такое варьирование условиями титрования оказывается малоэффективным, используют инструментальное фиксирование момента эквивалентности или применяют заместительное или обратное титрование.

Если кривая титрования несимметрична относительно ТЭ, то в бюретку помещают реагент, избыток которого вызывает бо-

лее резкое изменение аналитического сигнала. Если такой реагент титрант, применяют прямое титрование, если титруемое вещество, рекомендуется реверсное титрование. Если кривая титрования симметрична относительно ТЭ, то не имеет значения, какой из реагентов помещать в бюретку: титрант или титруемое вещество.

По величине скачка делают вывод о возможности определения меньших концентраций титруемого вещества – возможен теоретический расчет наименьших концентраций, при которых величина скачка уменьшится до 2 единиц ( $\Delta pH$ ,  $\Delta pMe$ ) или 0,12 В ( $\Delta E$ ), после чего прямое (реверсное) титрование станет невозможным.

С помощью рассчитанных кривых титрования выбирают индикатор.

**Индикатор** – органическое (в большинстве титруемых методов) вещество, способное в зависимости от свойств раствора существовать в разных формах, которые по разному окрашены.

Каждый индикатор в соответствии со своими свойствами характеризуется интервалом значений меняющегося свойства раствора ( $\Delta pH$ ,  $\Delta pMe$ ,  $\Delta E$ ) – **интервал перехода окраски**, при которых происходит внутримолекулярная перегруппировка, приводящая к изменению структуры и цвета индикатора, что вызывает изменение окраски титруемого раствора.

Важное значение на практике имеет **показатель титрования (pT)** – значение соответствующего свойства раствора, при котором титруемый раствор с этим индикатором приобретает промежуточную (смешанную) окраску двух форм индикатора – соответствует середине интервала перехода окраски.

Интервал перехода индикатора и pT определяют термодинамической константой индикатора, описывающей равновесный переход одной формы индикатора в другую (табл. 3).

Таблица 3

Интервал перехода и показатель титрования индикаторов

Индикаторы	Уравнения интервала перехода индикатора	pT
------------	---	----

рН-индикаторы (кислотно-основные)	$\Delta pH = pK_{инд} \pm 1$ ; где $pK_{инд}$ – константа ионизации индикатора	$pT = pK_{инд}$
Редокс-индикаторы (окислительно-восстановительные)	Без участия во внутримолекулярной перестройке индикатора ионов водорода $\Delta E = E_{инд}^* \pm \frac{0,059}{n}$	$pT = E_{инд}^*$
	С участием во внутримолекулярной перестройке индикатора ионов водорода: $\Delta E = E_{инд}^{\circ} \pm \frac{0,059}{n}$ где $E_{инд}^{\circ}$ – стандартный редокс-потенциал индикатора; $n$ – количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции при переходе индикатора из окисленной в восстановленную форму (или наоборот) – как правило $n = 1$ или $2$ ; $m$ – количество ионов водорода, участвующих в окислительно-восстановительной реакции индикатора.	$pT = E_{инд}^{\circ} \pm \frac{0,059 \cdot m}{n} \cdot pH$
Ме-индикаторы (металл-индикаторы)	$\Delta pMe = \lg \beta \pm 1$ где $\beta$ – константа устойчивости комплекса металла с металл-индикатором	$pT = \lg \beta$

Одной из важнейших задач, решаемых при анализе кривой титрования, является выбор индикатора, позволяющего с допустимой погрешностью зафиксировать в ходе титрования момент эквивалентности. Возможны несколько способов выбора индикатора по кривой титрования:

#### 1 вариант:

1. Интервал перехода индикатора должен лежать в пределах скачка на кривой титрования ( $\Delta CвР_{инд} \rightarrow \Delta CвР_{99,9-100,1\%}$ ).

2. Желательно, чтобы показатель титрования индикатора располагался как можно ближе к точке эквивалентности ( $pT \sim CвР_{TЭ}$ ).

*Достоинство:* позволяет выбрать все индикаторы, применимые для фиксирования момента эквивалентности при решении практической задачи.

*Недостаток:* при не соблюдении второго (желательного)

пункта приводит к снижению точности титрования.

## 2 вариант:

Значение соответствующего свойства раствора в точке эквивалентности должно входить в интервал перехода индикатора ( $\Delta\text{СвР}_{\text{ТЭ}} \rightarrow \Delta\text{СвР}_{\text{инд}}$ ).

*Достоинство:* высокая точность фиксирования точки эквивалентности.

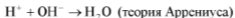
*Недостаток:* ограниченный выбор индикаторов.

Если кривая титрования несимметрична относительно ТЭ, то правильнее выбирать индикатор со стороны более резкого изменения соответствующего свойства раствора, так как при этом изменение окраски индикатора происходит более резко, что облегчает фиксирование момента эквивалентности.

На практике по кривым титрования индикаторы выбирают только для протолитометрии и в некоторых методах редоксиметрии. В перманганатометрии применяют безиндикаторное титрование, иодометрические определения проводят со специфическим индикатором крахмалом, *Me*-индикаторы выбирают по их комплексообразующим свойствам с определяемыми ионами металлов.

## 3. ПРОТОЛИТОМЕТРИЯ (КИСЛОТНО–ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ)

**Кислотно-основное титрование** – группа методов титрования, в основе которых лежит реакция взаимодействия веществ с кислотными и основными свойствами:



или



Лоури).

*Определяемые вещества:* сильные и слабые ( $\text{pK}_i < 8$ ) кислоты и основания; гидролизующиеся соли (если  $\text{pK}_i$  образовавших их слабых электролитов  $\geq 6$ ).

К кислотам относят:

- неорганические вещества, содержащие ионы  $\text{H}^+$ ;
- органические кислоты ( $\text{R}-\text{COOH}$ );

– вещества, проявляющие кислотные свойства (например, фенол  $C_6H_5OH$  и его производные – нитрофенол, крезолы, галогенфенолы).

К **основаниям** относятся:

–  $MeOH$ ;

– растворы аммиака ( $NH_4OH$ ,  $NH_3 \cdot H_2O$ ), аминов  $R-NH_2$ .

Константа ионизации (диссоциации)  $K_i$  или ее отрицательный десятичный логарифм ( $pK_i$ ) является **характеристикой силы слабых кислот (слабых оснований)** – чем больше  $K_i$  (или, соответственно, меньше  $pK_i$ ), тем сильнее кислотные или основные свойства вещества. Например,  $K_i$  уксусной кислоты  $1,74 \cdot 10^{-5}$  ( $pK_i = 4,75$ ), муравьиной –  $1,8 \cdot 10^{-4}$  (3,75), следовательно, муравьиная кислота полнее диссоциирует на ионы и проявляет более сильные кислотные свойства.

Константу ионизации, описывающую равновесный процесс электролитической диссоциации слабой кислоты называют константой кислотности или константой диссоциации (ионизации) кислоты –  $K_a$ . Аналогично,  $K_b$ , описывающую равновесный процесс электролитической диссоциации слабого основания, называют константой основности или константой диссоциации (ионизации) основания –  $K_b$ .

У **сильных кислот** ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) и **оснований** ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) электролитическая диссоциация протекает практически необратимо, закон действующих масс неприменим и  $K_i$  не рассчитывается<sup>3</sup>. Все **сильные** кислоты и основания имеют **одинаковую** силу в водных растворах, определяемую лишь их концентрацией.

*Титрант:* – стандартизированный раствор сильной кислоты ( $HCl$ ) – метод ацидиметрии (acid - кислота);  
– стандартизированный раствор сильного основания ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) – метод алкалиметрии (alkali – щелочь).

*Свойство раствора, изменяющееся при титровании:* – pH.

### 3.1. ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТА $pH^4$

<sup>3</sup> Однако  $K_i$  – термодинамическая величина, оцениваемая по энтальпийной и энтропийной составляющим, ее можно рассчитать и для сильных кислот и оснований. Значения  $K_i$  для таких соединений в водных растворах будут  $>1$  ( $pK_i < 0$ ), носить **теоретический** смысл и показывать какое из веществ может проявить более сильные свойства в других растворителях.

<sup>4</sup> Индексы «к», «ос», «с» обозначают соответственно «кислота», «основание», «соль»;  $pK_a$ ,  $pK_b$  – табличные величины.

Значение pH определяется концентрацией<sup>5</sup> свободных ионов водорода в растворе электролита ( $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ ), которая определяется природой и концентрацией растворенного вещества.

В разбавленных растворах сильных кислот, например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ :

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \bar{c}_x.$$

В разбавленных растворах сильных оснований, например,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ :

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg \bar{c}_o \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_w^6 - \text{pOH} = 14 + \lg \bar{c}_o.$$

В растворах слабых кислот, например,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , всех органических кислот, в том числе  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и др.:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg \bar{c}_x.$$

В растворах слабых оснований, например, гидроксида аммония (раствора аммиака)  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), первичных, вторичных, четвертичных аммониевых оснований:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \lg \bar{c}_o \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_b + \frac{1}{2} \lg \bar{c}_o.$$

В кислотных буферных растворах, например, ацетатный буферный раствор, содержащий  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\bar{c}_x$ ) и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $\bar{c}_c$ ); формиатный буферный раствор, состоящий из  $\text{HCOOH}$  ( $\bar{c}_x$ ) и  $\text{HCOONa}$  ( $\bar{c}_c$ ):

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{\bar{c}_x}{\bar{c}_c}.$$

<sup>5</sup> В концентрированных растворах, когда концентрация превышает 1 моль/дм<sup>3</sup>, велико влияние ассоциации, значение pH определяется не концентрацией ионов водорода, а активностью ионов водорода –  $a_{\text{H}^+}$ . В аналитической химии при-

меняют разбавленные растворы, следовательно,  $a_{\text{H}^+} \approx \bar{c}_{\text{H}^+}$ .

<sup>6</sup>  $K_w$  – ионное произведение воды, при  $t=20^\circ\text{C}$   $K_w = 10^{-14} \Rightarrow \text{pK}_w = 14$

В основных буферных растворах, например, аммонийный буферный раствор, содержащий  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\bar{c}_o$ ) и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\bar{c}_c$ ):

$$\text{pOH} = \text{pK}_b - \lg \frac{\bar{c}_o}{\bar{c}_c} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - \text{pK}_b + \lg \frac{\bar{c}_o}{\bar{c}_c}.$$

В растворах солей, гидролизующихся по катиону (соли, образованные **сильной кислотой** и слабым основанием),  $\text{pH} < 7$ , например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{FeCl}_3$  и др.:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \lg \bar{c}_c = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \lg \bar{c}_c.$$

В растворах солей, гидролизующихся по аниону (соли, образованные слабой кислотой и **сильным основанием**),  $\text{pH} > 7$ , например, соли слабых органических и неорганических кислот и щелочей:  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ ,  $\text{HCOOK}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и др.:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg \bar{c}_c = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg \bar{c}_c.$$

В растворах солей, гидролизующихся по катиону и аниону (соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pK}_b.$$

Если  $\text{pK}_a \approx \text{pK}_b$  (например,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), то  $\text{pH} \approx 7$ .

В растворах негидролизующихся солей (соли, образованная сильной кислотой и сильным основанием), например,  $\text{NaCl}$ :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w = 7.$$

## 3.2. АЛГОРИТМ ПОСТРОЕНИЯ И АНАЛИЗ КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ

В соответствии с общим алгоритмом расчета кривых титрования отметим ряд особенностей для реакций в протолитометрии:

1. Изменяющееся свойство раствора – pH, которое зависит от количества и природы определяемого вещества, титранта и продуктов реакции.

2. Для каждой расчетной точки на кривой титрования, оп-

---

<sup>1</sup>  $K_w$  – ионное произведение воды, при  $t=20^\circ\text{C}$   $K_w = 10^{-14} \Rightarrow \text{pK}_w = 14$ .

ределяющей степень оттитрованности  $\tau$  (долях или %) определяют качественный состав раствора и выделяют вещества, максимально влияющие на pH (pH-определяющие вещества).

3. В соответствие с природой pH-определяющего вещества выбирают формулу для расчета pH. Более подробные основные, наиболее часто встречающиеся задачи протолитометрии рассмотрены в табл. 4 - 6.

4. Рассчитывают равновесные концентрации pH-определяющих веществ в растворе. Расчет  $\bar{c}$  можно проводить двумя способами:

- без учета разбавления раствора – п. 2.1.1.
- с учетом разбавления раствора в ходе добавления титранта – п. 2.1.2.

5. Кривая титрования строится в координатах  $\text{pH}=f(V_t)$  или  $\text{pH}=f(\tau, \%)$ .

6. На кривой титрования выделяется скачок, ТЭ, точка нейтральности (ТН) – точка на кривой титрования, в которой  $\text{pH} = 7$ .

7. Проводится анализ кривой титрования:

1) по величине скачка определяют возможность проведения титрования – для проведения анализа с визуальным фиксированием точки эквивалентности скачок pH должен соответствовать переходу окраски хотя бы одного индикатора, т. е.  $\Delta \text{pH}$  должно быть не меньше 2 единиц pH;

2) выбирается индикатор, наносится точка конца титрования ТКТ;

3) в протолитометрии реверсное титрование не применяется, так как на кривых титрования алкалометрии более резкое изменение pH наблюдается со стороны щелочи, на кривые титрования ацидиметрии – со стороны сильной кислоты;

Алгоритм выбора формул для расчета pH при алкалиметрическом титровании

Момент титрования	Качественный состав раствора и соответствующая формула расчета pH	
	Титрование сильной кислоты сильным основанием	Титрование слабой кислоты сильным основанием
Начало титрования ( $\tau = 0\%$ )	<b>Сильная кислота*</b> $\text{pH} = -\lg c_0^{\text{с}}$	<b>Слабая кислота</b> $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg c_0^{\text{с}}$
До точки эквивалентности ( $\tau < 100\%$ )	Остаток <b>сильной кислоты</b> и негидролизующая соль $\text{pH} = -\lg c_0^{\text{с}}$	Остаток слабой кислоты и соль, гидролизующаяся по аниону $\Rightarrow$ <b>кислотный буферный раствор</b> $\text{pH} = \text{pK}_a - \lg(c_0^{\text{с}}/c_0^{\text{с}})$
Точка эквивалентности ( $\tau = 100\%$ )	<b>Негидролизующая соль</b> $\text{pH} = 7$	<b>Соль, гидролизующаяся по аниону</b> $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg c_0^{\text{с}}$
После точки эквивалентности ( $\tau > 100\%$ )	Избыток <b>сильного основания</b> и негидролизующаяся соль $\text{pH} = 14 + \lg c_0^{\text{с}}$	Избыток <b>сильного основания</b> и слабое основание $\text{pH} = 14 + \lg c_0^{\text{с}}$

\*pH-определяющие вещества выделены жирным шрифтом

Алгоритм выбора формул для расчета pH при анидиметрическом титровании

Момент титрования	Качественный состав раствора и соответствующая формула расчета pH
До начала титрования ( $\tau = 0\%$ )	Титрование сильного основания сильной кислотой <b>Сильное основание*</b> $\text{pH} = 14 + \lg c_0^{\text{ос}}$
До точки эквивалентности ( $\tau < 100\%$ )	Остаток сильного основания и негидролизующаяся соль $\text{pH} = 14 + \lg c_0^{\text{ос}}$
Точка эквивалентности ( $\tau = 100\%$ )	<b>Негидролизующаяся соль</b> $\text{pH} = 7$
После точки эквивалентности ( $\tau > 100\%$ )	Избыток сильной кислоты и негидролизующаяся соль $\text{pH} = -\lg c_x$
	Качественный состав раствора и соответствующая формула расчета pH
	Титрование слабого основания сильной кислотой <b>Слабое основание</b> $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{с}} + \frac{1}{2} \lg c_0^{\text{ос}}$
	Остаток слабого основания и соль, гидролизующаяся по катиону $\Rightarrow$ <b>основной буферный раствор</b> $\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{с}} + \lg(c_0^{\text{ос}}/c_x)$
	Остаток соли, гидролизующейся по аниону и слабая кислота $\Rightarrow$ <b>кислотный буферный раствор</b> $\text{pH} = \text{p}K_{\text{с}} - \lg(c_0^{\text{ос}}/c_x)$
	<b>Слабая кислота</b> $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{с}} - \frac{1}{2} \lg c_x$
	Избыток сильной кислоты и слабой кислоты $\text{pH} = -\lg c_x$

\*pH-определяющие вещества выделены жирным шрифтом

## Алгоритм выбора формул для расчета pH в теоретических (не применяемых на практике) системах

Момент титрования	Качественный состав раствора и соответствующая формула расчета pH
До начала титрования ( $\tau = 0 \%$ )	<p>Титрование сильной кислоты слабой кислотой</p> <p><b>Сильное основание*</b>  <math>\text{pH} = 14 + \lg c_0^*</math></p> <p><b>Сильная кислота*</b>  <math>\text{pH} = -\lg c_0^*</math></p>
До точки эквивалентности ( $\tau < 100 \%$ )	<p>Остаток <b>сильного основания</b> и соль, гидролизующейся по аниону  <math>\text{pH} = 14 + \lg c_0^*</math></p> <p>Остаток <b>сильной кислоты</b> и соль, гидролизующейся по катиону  <math>\text{pH} = -\lg c_0^*</math></p>
Точка эквивалентности ( $\tau = 100 \%$ )	<p><b>Соль, гидролизующаяся по аниону</b>  <math>\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \lg c_0^*</math></p> <p><b>Соль, гидролизующаяся по катиону</b>  <math>\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg c_0^*</math></p>
После точки эквивалентности ( $\tau > 100 \%$ )	<p>Избыток <b>сильной кислоты</b> и соль, гидролизующаяся по аниону <math>\Rightarrow</math> <b>кислотный буферный раствор</b>  <math>\text{pH} = \text{p}K_a - \lg(c_0^*/c_0)</math></p> <p>Избыток <b>слабой кислоты</b> и соль, гидролизующаяся по катиону <math>\Rightarrow</math> <b>основной буферный раствор</b>  <math>\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg(c_0^*/c_0)</math></p>

\*pH-определяющие вещества выделены жирным шрифтом

4) прогнозируют возможные изменения параметров титрования.

Параметры, влияющие на величину скачка кривой титрования (при заданной степени точности титрования):

1. Природа реагирующих веществ – сила реагирующих кислот и оснований ( $pK_i$  для слабых электролитов) – чем **сильнее кислота** (меньше значение  $pK_a$ ) и **сильнее основание** (меньше значение  $pK_b$ ), тем **больше скачок**. Слабые кислоты и основания с  $pK_i > 8$  и гидролизующиеся соли, образованные слабым электролитом с  $pK_i < 6$  в **водной** среде не титруются.
2. Концентрация реагирующих веществ – чем **больше концентрация** реагирующих веществ, тем **больше скачок** (практически невозможно оттитровать сильные (слабые) кислоты и основания при концентрации меньше  $10^{-4}$  ( $10^{-2}$ ) моль/дм<sup>3</sup> соответственно – при заданной точности титрования на кривой титрования практически отсутствует скачок, что делает невозможным выбор индикатора и, следовательно, фиксирование ТЭ). В протолитометрии обычно применяют растворы с  $c^0 \approx 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.
3. Температура – при уменьшении температуры скачок увеличивается. При повышении температуры снижается сила кислот и оснований и, как следствие, изменяется  $K_a$  и  $K_b$ . Также температура влияет на константу автопротолиза воды  $K_w$  (при  $t = 25^\circ\text{C}$   $K_w = 10^{-14}$ ; при  $t = 60^\circ\text{C}$   $K_w = 10^{-13}$ ).
4. Природа растворителя влияет на силу электролитов, изменяя  $pK_a$  и  $pK_b$ . Известно нивелирующее и дифференцирующее действие растворителей.

**Нивелирующие** растворители уравнивают силы кислот и оснований несмотря на разные значения  $K_i$  в их водных растворах. Так, для водных растворов уксусная кислота является слабой, ее кислотные свойства менее выражены по сравнению с серной, соляной или азотной кислотами, а для аммиачных растворов (безводных) эти кислоты являются одинаково сильными.

В **дифференцирующих** растворителях кислоты (основания) с близкими кислотными свойствами в их водных растворах начинают различаться по силе:

– сильные кислоты и основания становятся слабыми и, следовательно, различаются по своим кислотно-основным свойствам. Например,  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4$  в воде – сильные кислоты, в ледяной уксусной кислоте – слабые с различными кислотными свойствами;

- очень слабые кислоты и основания проявляют более сильные кислотно-основные свойства. Например, фенол в воде ( $pK_a = 9,9$ ) очень слабая кислота и не относится к определяемым веществам алкалметрии, но в дифференцирующих органических растворителях (диметилформамид, кетоны, третбутиловый спирт) проявляет заметные кислотные свойства и титруется щелочью. В таких растворителях возможно раздельное определение кислот с близкими  $K_a$  (оснований с близкими  $K_b$ ), титрующихся в воде совместно.

### 3.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОБЩЕГО ВИДА КРИВЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Общий вид кривой титрования определяется природой реагирующих веществ. Его прогноз необходим для контроля математических или логических ошибок при расчете кривой титрования (неправильно определен качественный или количественный состав раствора, выбраны рН-определяющие вещества).

Вещества, участвующие в кислотно-основном взаимодействии можно условно расположить согласно их свойствам на шкале рН (25 °С):



На основании этой шкалы ранжирования кислотных свойств растворов электролитов возможно определение общего вида кривых титрования. Рассмотрим несколько примеров.

Пример : *спрогнозировать кривую титрования сильной кислоты сильным основанием.*

Титруемое вещество – сильная кислота. Значит, начальное значение рН титруемого раствора составляет  $\approx 1-2$ .

При добавлении титранта до точки эквивалентности часть сильной кислоты превращается в негидролизующуюся соль. Чем ближе  $V_t$  к  $V_{тэ}$ , тем большее количество титранта вводится в титруемый раствор и меньшее количество сильной кислоты в нем остается, но даже ее незначительное количество поддерживает рН порядка 2–3 (первое плато кривой титрования): буферные свойства характерны не только для традиционных буферных смесей (слабый электролит и его соль), но и для растворов сильных кислот (щелочей) с большими концентрациями.

При достижении момента эквивалентности в титруемом растворе находится только негидрализующаяся соль, рН раствора скачкообразно меняется до 7.

Дальнейшее добавление титранта приводит к избытку сильного основания. Даже при незначительном избытке титранта рН резко изменяется до  $\approx 11-12$ .

Происходит при добавлении одной капли титранта. Следовательно, такое изменение рН на кривой титрования от 3 до 11 соответствует практически одному  $V_t$  – скачок на кривой титрования.

При дальнейшем увеличении концентрации щелочи в титруемом растворе рН практически не изменяется (второе плато на кривой титрования).

Общий вид кривой титрования сильной кислоты сильным основанием представлен на рис. 4,а.

Пример: *спрогнозировать кривую титрования слабого основания сильной кислотой.*

Титруемое вещество – слабое основание. Значит, начальное значение рН раствора составляет  $\approx 9-10$ .

При добавлении титранта до точки эквивалентности часть слабого основания превращается в соль. Образует основной буферный раствор – рН  $\approx 9$ .

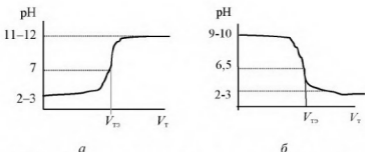


Рис. 4. Общий вид кривых титрования алкаиметрического титрования сильной кислоты (а); ацидиметрического титрования слабого основания (б)

При достижении момента эквивалентности слабое основание полностью превращается в соль, гидролизующуюся по катиону, рН изменяется до  $\approx 6,5$ .

Дальнейшее добавление титранта приводит к избытку сильной кислоты. Даже при незначительном избытке титранта рН резко изменяется до  $\approx 2-3$ .

Дальнейшее добавление титранта приводит к накоплению в растворе сильной кислоты, рН  $\sim 2-3$  (второе плато на кривой титрования).

Общий вид кривой титрования слабого основания сильной кислотой предстален на рис. 4, б.

Достигается добавлением одной капли титранта. Следовательно, на кривой титрования такое изменение рН от 9 до 3 соответствует практически одному  $V_t$  – происходит скачок на кривой титрования.

### 3.4. РАСЧЕТ И АНАЛИЗ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

Свойство раствора (рН) в каждой точке кривой титрования рассчитывается на основании качественного (по определенным уравнениям рН – с. 33 – 38) и количественного (с. 17 – 26) состава раствора.

### 3.4.1. Титрование слабого основания сильной кислотой

Кривая титрования гидроксида аммония ( $c_x^o = 0,1 N$ ;  $V_x^o = 100,0 \text{ см}^3$ ) раствором хлористоводородной кислоты ( $c_t^o = 0,1 N$ ) рассчитывается по следующей схеме.

1) Так как концентрации титранта и титруемого вещества одинаковы ( $0,1 N$ ), то точка эквивалентности будет достигнута при  $V_t = 100 \text{ см}^3$ . Расчетные точки кривой титрования в этом случае соответствуют 0, 90,0, 99,0, 99,9, 100,0, 100,1, 101,0, 110,0 и  $200,0 \text{ см}^3$  добавленного титранта.

2) Расчет можно проводить двумя способами:

- примерным (без учета разбавления раствора) – табл. 7;
- точным (с учетом разбавления раствора при добавлении титранта) – табл. 8.

3) По полученным данным строят кривую титрования (рис. 5), наносят ТЭ; выделяют скачок – при заданной точности 0,1 % он составляет:

- 2,24 единицы рН (от 6,24 до 4) при расчете без учета разбавления (табл. 7);
- почти 2 единицы рН (от 6,24 до 4,3) при расчете с учетом разбавления (табл. 8).

Расчет кривой титрования без учета разбавления

$V_t$ , см <sup>3</sup>	Состав раствора, рН-образующие вещества (см. п. 2.1.1)	3	4	5
0	100,0 см <sup>3</sup> 0,1 N р-ра NH <sub>4</sub> OH	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}\text{p}K_b + \frac{1}{2}\lg c_o$ ; $\text{p}K_b$ (табл. значение) = 4,76	$c_o = c_s = 0,1$	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 11,12$
90,0	Остаток NH <sub>4</sub> OH и NH <sub>4</sub> Cl <b>буферный раствор</b>	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg(c_o/c_c)$	$\frac{c_o}{c_c} = \frac{10,0 \cdot 0,1}{90,0 \cdot 0,1} = 10^{-2}$ $c_c = c_{\text{mp}} = \frac{100,0}{100,0}$	$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg(10^{-2} / 10^{-1}) = 8,24$
99,0	Остаток NH <sub>4</sub> OH и NH <sub>4</sub> Cl <b>буферный раствор</b>	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg(c_o/c_c)$	$\frac{c_o}{c_c} = \frac{1,0 \cdot 0,1}{99,0 \cdot 0,1} = 10^{-3}$ $c_c = c_{\text{mp}} = \frac{100,0}{100,0}$	$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg(10^{-3} / 10^{-1}) = 7,24$
99,9	Остаток NH <sub>4</sub> OH и NH <sub>4</sub> Cl <b>буферный раствор</b>	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg(c_o/c_c)$	$\frac{c_o}{c_c} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{99,9 \cdot 0,1} = 10^{-4}$ $c_c = c_{\text{mp}} = \frac{100,0}{100,0}$	$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg(10^{-4} / 10^{-1}) = 6,24$

1	2	3	5
100,0	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_0 - \frac{1}{2} \lg c_k$	$\bar{c}_e = c_{\text{np}} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-1}$ $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 5,12$
100,1	$\text{NH}_4\text{Cl}$ и избыток $\text{HCl}$	$\text{pH} = -\lg c_k$	$\bar{c}_k = c_T = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-4}$ $\text{pH} = -\lg 10^{-4} = 4$
101,0	$\text{NH}_4\text{Cl}$ и избыток $\text{HCl}$	$\text{pH} = -\lg c_k$	$\bar{c}_k = c_T = \frac{1,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-3}$ $\text{pH} = -\lg 10^{-3} = 3$
110,0	$\text{NH}_4\text{Cl}$ и избыток $\text{HCl}$	$\text{pH} = -\lg c_k$	$\bar{c}_k = c_T = \frac{10,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-2}$ $\text{pH} = -\lg 10^{-2} = 2$
200,0	$\text{NH}_4\text{Cl}$ и избыток $\text{HCl}$	$\text{pH} = -\lg c_k$	$\bar{c}_k = c_T = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-1}$ $\text{pH} = -\lg 10^{-1} = 1$

Расчет кривой титрования с учетом разбавления

$V, \text{ см}^3$	Состав раствора, pH-образующие вещества (см. п. 2.1.2)	Формулы для расчета pH, соответствующие составу раствора (см. п. 3.2)	Равновесные концентрации компонентов титруемого раствора, моль/дм <sup>3</sup> (см. п. 2.1.2)	pH
1	2	3	4	5
0	100 см <sup>3</sup> 0,1 N р-ра <b>NH<sub>4</sub>OH</b>	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg c_o$ pK <sub>b</sub> (табл. значение) = 4,76	$c_o = c_x = 0,1$	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 11,12$
90,0	Остаток NH <sub>4</sub> OH и NH <sub>4</sub> Cl <b>буферный раствор</b>	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \left( \frac{c_o}{c_c} \right)$	$c_o = c_x = \frac{100,0 \cdot 0,1 - 90,0 \cdot 0,1}{100,0 + 90,0} = 0,0053$ $c_c = c_{\text{тп}} = \frac{90,0 \cdot 0,1}{100,0 + 90,0} = 0,0474$	$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg(0,0053/0,0474) = 8,32$
99,0	Остаток NH <sub>4</sub> OH и NH <sub>4</sub> Cl <b>буферный раствор</b>	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \left( \frac{c_o}{c_c} \right)$	$c_o = c_x = \frac{100,0 \cdot 0,1 - 99,0 \cdot 0,1}{100,0 + 99,0} = 5,03 \cdot 10^{-4}$ $c_c = c_{\text{тп}} = \frac{99,0 \cdot 0,1}{100,0 + 99,0} = 0,0497$	$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg(5,03 \cdot 10^{-4}/0,0497) = 7,24$

1	2	3	4	5
99,9	Остаток $\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$ буферный раствор	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg(c_0/c_{\text{np}})$	$\bar{c}_0 = c_x = \frac{100,0 \cdot 0,1 - 99,9 \cdot 0,1}{100,0 + 99,9} = 5,00 \cdot 10^{-5}$ $\bar{c}_e = c_{\text{np}} = \frac{99,9 \cdot 0,1}{100,0 + 99,9} = 0,0497$	$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg(5 \cdot 10^{-5} / 0,05) = 6,24$
100,0	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg c_e$	$\bar{c}_e = c_{\text{np}} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 100,0} = 0,050$	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 5,27$
100,1	$\text{NH}_4\text{Cl}$ + избыток $\text{HCl}$	$\text{pH} = -\lg c_x$	$\bar{c}_x = c_y = \frac{100,1 \cdot 0,1 - 100,0 \cdot 0,1}{100,1 + 100,0} = 5,00 \cdot 10^{-5}$	$\text{pH} = -\lg(5 \cdot 10^{-5}) = 4,3$
101,0	$\text{NH}_4\text{Cl}$ + избыток $\text{HCl}$	$\text{pH} = -\lg c_x$	$\bar{c}_x = c_m = \frac{101,0 \cdot 0,1 - 100,0 \cdot 0,1}{101,0 + 100,0} = 5,00 \cdot 10^{-4}$	$\text{pH} = -\lg(5 \cdot 10^{-4}) = 3,3$
110,0	$\text{NH}_4\text{Cl}$ + избыток $\text{HCl}$	$\text{pH} = -\lg c_x$	$\bar{c}_x = c_m = \frac{110,0 \cdot 0,1 - 100,0 \cdot 0,1}{110,0 + 100,0} = 4,76 \cdot 10^{-3}$	$\text{pH} = -\lg(4,76 \cdot 10^{-3}) = 2,3$
200,0	$\text{NH}_4\text{Cl}$ + избыток $\text{HCl}$	$\text{pH} = -\lg c_x$	$\bar{c}_x = c_m = \frac{200,0 \cdot 0,1 - 100,0 \cdot 0,1}{200,0 + 100,0} = 3,33 \cdot 10^{-2}$	$\text{pH} = -\lg(3,33 \cdot 10^{-2}) = 1,5$

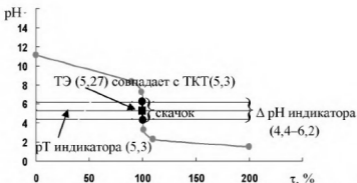


Рис. 5. Кривая титрования раствора гидроксида аммония раствором хлористоводородной кислоты

#### 4) Проводят анализ кривой титрования.

Небольшая величина скачка приводит к затруднениям визуального фиксирования точки эквивалентности – могут возникнуть трудности с выбором индикатора. Однако в рассматриваемом примере полученному скачку соответствует индикатор метиловый красный (интервал перехода окраски соответствует 4,4 – 6,2 рН).  $\Delta$  рН и рТ индикатора наносят на кривую титрования, на пересечении линии рТ индикатора с кривой получают ТКТ (рН = 5,3). Так как ТКТ и ТЭ практически совпадают, то правильность титрования с выбранным индикатором будет высокая.

Кривая титрования несимметрична, более резкое изменение рН происходит при добавлении избытка кислоты, следовательно, в качестве титранта предпочтительней использовать хлористоводородную кислоту (прямое титрование).

Так как скачок невелик, то титрование с меньшими концентрациями реагентов с заданной точностью невозможно.

Для титрования с меньшими концентрациями реагентов необходимо или снижение точности титрования, или замена растворителя, или применение инструментальных способов фиксирования момента эквивалентности.

### 3.4.2. Задачи, решаемые расчетом отдельных моментов титрования

На практике обычно ограничиваются расчетом наиболее значимых точек кривой титрования (точки эквивалентности, скачка). Рассмотренные приемы можно применять для расчета рН смесей веществ.

Пример: *выбрать индикатор при титровании раствора уксусной кислоты раствором гидроксида натрия.*

1. Если объемы, концентрации растворов реагентов, точность титрования не заданы, то расчеты проводят, приняв исходный объем титруемого раствора 100,0 см<sup>3</sup>; исходную концентрацию титруемого раствора и титранта равными 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; точность титрования 0,1 %.

2. Для выбора индикатора по 1 варианту (с. 30) достаточно рассчитать скачок и точку эквивалентности на кривой титрования. Проведем расчет без учета разбавления.

При выбранной точности **началу скачка** соответствует 99,9 % оттитрованности,  $V_T = 99,9 \text{ см}^3$ .

В растворе находится уксусная кислота (0,1 см<sup>3</sup> 0,1 N) и ацетат натрия – это ацетатный буферный раствор:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg(\bar{c}_x / \bar{c}_c),$$

где  $\text{p}K_a$ (уксусной кислоты) = 4,75 (табличное значение);

$$\bar{c}_x = \bar{c}_x = \frac{1,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-3} N;$$

$$\bar{c}_c = \bar{c}_{\text{пр}} = \frac{99,0 \cdot 0,1}{100,0} \approx 10^{-1} N;$$

$$\text{pH} = 4,75 - \lg 10^{-3} / 10^{-1} = 4,75 - (-2) = 6,75.$$

**Конец скачка** соответствует 100,1 % оттитрованности,  $V_T = 100,1 \text{ см}^3$ .

В растворе находится избыток гидроксида натрия (0,1 см<sup>3</sup> 0,1 N) и ацетат натрия. В присутствии сильного основания наличие соли в растворе не оказывает влияние на рН раство-

ра, следовательно, рН-определяющее вещество – гидроксид натрия:

$$\text{pH} = 14 + \lg \bar{c}_o,$$

$$\text{где } \bar{c}_o = \bar{c}_r = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-4} \text{ N};$$

$$\text{pH} = 14 + \lg 10^{-4} = 14 + (-4) = 10.$$

**В точке эквивалентности** в растворе присутствует соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, которая гидролизуеться по катиону:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg \bar{c}_c,$$

$$\text{где } \bar{c}_c = \bar{c}_{\text{пр}} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-1} \text{ N};$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,75 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 7 + 2,38 + \frac{1}{2} \cdot (-1) = 8,88.$$

Выберем индикаторы, интервал перехода которых (табличное значение) входит в интервал скачка (6,75 – 10):

Индикатор	Интервал перехода	Возможность применения
Феноловый красный	6,4 – 8,2	Нет
Тимоловый синий	8,0 – 9,6	Да
Фенолфталеин	8,2 – 9,8	Да
Тимолфталеин	9,3 – 10,5	Нет

Рассчитаем показатели титрования (рТ) выбранных индикаторов:

Индикатор	Интервал перехода	Показатель титрования
Тимоловый синий	8,0 – 9,6	$\frac{8,0 + 9,6}{2} = 8,8$
Фенолфталеин	8,2 – 9,8	$\frac{8,0 + 9,6}{2} = 9,0$

Проверим, показатель титрования какого индикатора находится ближе к точке эквивалентности ( $\text{pH}_{\text{тэ}} = 8,88$ ).

$$\text{Тимоловый синий: } |8,88 - 8,8| = 0,08.$$

$$\text{Фенолфталеин: } |8,88 - 9,0| = 0,12.$$

Так как  $0,08 < 0,12$ , то применение тимолового синего

предпочтительней (с этим индикатором можно оттитровать с большей точностью, чем с фенолфталеином). Однако оба индикатора позволяют провести фиксирование точки эквивалентности этой системы с выбранной точностью 0,1 %.

При округлении рН в точке эквивалентности (8,9) для данной системы можно рассмотреть пример, когда необходимо делать выбор между двумя индикаторами, рТ которых одинаково удалено от точки эквивалентности.

Тимоловый синий:  $|8,9 - 8,8| = 0,1$ .

Фенолфталеин:  $|8,9 - 9,0| = 0,1$ .

В этом случае более эффективным считают индикатор, показатель титрования которого расположен со стороны более резкого изменения рН относительно точки эквивалентности. В рассматриваемой системе при избытке кислоты изменение рН составляет  $|6,8 - 8,9| = 2,1$ , что больше, чем при избытке щелочи  $|8,9 - 10,0| = 1,1$ . Следовательно, более резкое изменение окраски будет наблюдаться для индикатора, рТ которого меньше точки эквивалентности, т. е. применение тимолового синего (рТ = 8,8) предпочтительней фенолфталеина (рТ = 9,0). Однако оба индикатора позволяют провести титрование с выбранной точностью 0,1 %.

3. Для выбора индикатора по **2 варианту** (с.30) достаточно рассчитать только значение рН в точке эквивалентности. Расчет проведем с учетом разбавления.

В момент эквивалентности в титруемом растворе находится только ацетат натрия – соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, которая гидролизуетея по катиону:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кислоты}} + \frac{1}{2} \lg \bar{c}_c,$$

$$\text{где } \bar{c}_c = \bar{c}_{\text{сп}} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 100,0} \approx 0,0500 \text{ N};$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,75 + \frac{1}{2} \lg(5 \cdot 10^{-2}) = 7 + 2,38 + \frac{1}{2} \cdot (-1,3) = 8,73.$$

Индикаторы, в интервал перехода которых входит значение рН в точке эквивалентности, совпадают с выбранными ранее (с. 49).

Проверим, показатель титрования какого индикатора (рас-

считан в предыдущем примере) находится ближе к точке эквивалентности ( $\text{pH}_{\text{т}} = 8,73$ ).

Тимоловый синий:  $|8,73 - 8,8| = 0,07$ .

Фенолфталеин:  $|8,73 - 9,0| = 0,27$ .

Так как  $0,07 < 0,27$ , то применение тимолового синего предпочтительней.

При анализе пищевых и промышленных продуктов, сырья часто не требуется высокая точность определений кислотности или основности. В этих случаях расчет и анализ точек кривой титрования вообще не проводят, применяя один из двух универсальных индикаторов:

– фенолфталеин ( $\Delta \text{pH} = 8,2 - 10$ ;  $\text{pT} = 9,1$ ; применим для решения практически всех задач алкалометрии);

– метиловый оранжевый ( $\Delta \text{pH} = 3,0 - 4,4$ ;  $\text{pT} = 3,7$ ; применим для решения практически всех задач ацидиметрии);

Пример: обосновать выбор фенолфталеина в качестве индикатора при определении кислотности пищевых (молочных, кондитерских и др. изделий) продуктов.

Кислотность пищевых продуктов определяется присутствием слабых кислот  $\text{C}_1 - \text{C}_5$  с различными  $\text{pK}_a$  и концентрациями.

При титровании гидроксидом натрия (алкалометрия) в точке эквивалентности все присутствующие кислоты образуют соли, гидролизующиеся по аниону. При гидролизе образуется некоторое количество ионов  $\text{OH}^-$ , следовательно,  $\text{pH}_{\text{т}} > 7$ , для фиксирования такой точки эквивалентности необходим индикатор,  $\text{pT}$  которого больше 7, например, фенолфталеин.

Конечная точка скачка будет соответствовать моменту, когда в систему добавлен избыток щелочи (0,1 %,  $\tau = 100,1$  %).  
Формула для расчета  $\text{pH}$  в данном случае:

$$\text{pH} = 14 + \lg \bar{c}_o;$$

где  $\bar{c}_o = \frac{\bar{c}_T \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-4} N$  (для удобства выбраны классические

условия расчета:  $c_T^o = 0,1 N$ ,  $V_x^o = 100 \text{ см}^3$ ; расчет без учета раз-

бавления);

$$pH = 14 + \lg 10^{-4} = 14 + (-4) = 10.$$

Следовательно, скачок на кривой титрования в данной системе расположен ниже  $pH$  10 и включает в себя интервал перехода индикатора фенолфталеина ( $\Delta pH = 8,2 - 10$ ). Поэтому любая кислота может быть оттитрована с визуальным фиксированием точки эквивалентности в присутствии фенолфталеина, если ее концентрация в растворе не менее  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  и  $pK_1 < 8$  (с.39).

Разобранные приемы расчета  $pH$  могут быть полезны не только для выбора условий титрования, но и для прогнозирования  $pH$  в растворах, полученных смешиванием различных электролитов.

*Пример: рассчитать значение  $pH$ , если к  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ N}$  раствора соляной кислоты добавлено  $90 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ N}$  раствора гидроксида натрия (расчет провести без учета разбавления).*

Для оценки качественного состава раствора оценим степень оттитрованности  $\tau = \frac{c_T^0 \cdot V_T}{c_X^0 \cdot V_X^0} = \frac{90 \cdot 0,1}{100 \cdot 0,1} = 0,9$  (90 %), то есть расчи-

тываемая точка расположена до точки эквивалентности. Состав раствора представлен продуктами взаимодействия  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и остатком титруемой кислоты  $\text{HCl}$ . В присутствии сильной кислоты наличие соли в растворе не оказывает влияние на  $pH$  раствора. Расчет  $pH$  следует проводить по формуле для сильной кислоты:

$$pH = -\lg \bar{c}_X, \text{ где } \bar{c}_X = c_X = \frac{100,0 \cdot 0,1 - 90,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-2} \text{ N};$$

$$pH = -\lg 10^{-2} = 2.$$

*Пример: рассчитать значение  $pH$ , если к  $20 \text{ см}^3$   $0,3 \text{ N}$  раствора муравьиной кислоты добавлено  $25 \text{ см}^3$   $0,15 \text{ N}$  раствора гидроксида натрия (расчет провести с учетом разбавления).*

Сначала надо определить качественный состав раствора, полученного после смешивания электролитов, для этого оценим

степень оттитрованности раствора:  $\tau = \frac{c_r^0 \cdot V_r}{c_x^0 \cdot V_x} = \frac{25 \cdot 0,15}{20 \cdot 0,3} = 0,63$   
(63 %),

Система находится до момента эквивалентности. Следовательно, в растворе содержится остаток муравьиной кислоты и формиат натрия – это кислотный буферный раствор:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg(\bar{c}_k / \bar{c}_c).$$

Так как кислота и соль находятся в одном растворе, то соотношение концентраций  $\bar{c}_k / \bar{c}_c$  равно соотношению количества кислоты и соли  $\bar{n}_k / \bar{n}_c$ , тогда

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{\bar{n}_k}{\bar{n}_c} = 4,3 - \lg \frac{20 \cdot 0,3 - 25 \cdot 0,15}{25 \cdot 0,15} = 4,52.$$

### 3.4.3. Титрование смеси сильных кислот (оснований)

Сильные кислоты (основания) титруются совместно, например, смесь  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (смесь  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ ) титруются как одна сильная кислота (одно сильное основание). Алгоритм расчета кривой титрования сильной кислоты сильным основанием (сильного основания сильной кислотой) представлен в табл. 4, 5.

Раздельное титрование сильных кислот возможно только в неводных средах, которые по-разному изменяют силу кислот (дифференцирующие растворители – диметилформамид, ацетон, циклогексанон) или по анионам (окислительно-восстановительное, осадительное титрование).

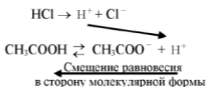
### 3.4.4. Титрование смеси сильной и слабой кислот (оснований)

Сильная и слабая кислоты (основания) при их совместном присутствии в растворе титруются раздельно – на кривой титрования наблюдается два скачка.

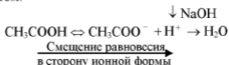
### 3.4.4. Титрование смеси сильной и слабой кислот (оснований)

Сильная и слабая кислоты (основания) при их совместном присутствии в растворе титруются раздельно – на кривой титрования наблюдается два скачка.

Рассмотрим механизм взаимодействия на примере алкалиметрического титрования смеси хлористоводородной и уксусной кислот. В титруемом растворе присутствуют два типа ионов водорода – свободные  $H^+$ , полученные при полной диссоциации сильной кислоты  $HCl$ , и связанные в слабый электролит  $CH_3COOH$ , диссоциация которого подавлена присутствием в растворе свободных ионов водорода:



После полного взаимодействия титранта  $NaOH$  со свободными ионами  $H^+$  (первая точка эквивалентности), титруется слабый электролит. Так как его диссоциация уже не смещена присутствием свободных ионов  $H^+$ , то в растворе появляются свободные ионы водорода слабого электролита, которые взаимодействуют с титрантом:



Спрогнозируем кривую алкалиметрического титрования смеси сильной и слабой кислот.

Присутствие сильной кислоты в растворе определяет начальное значение  $pH$  титруемого раствора  $\approx 2$ .

До первой точки эквивалентности часть сильной кислоты превращается в негидролизующуюся соль. Чем ближе  $V_T$  к  $V_{T0}$ , тем меньшее количество сильной кислоты остается в титруемом

растворе, но даже ее незначительное количество поддерживает рН порядка 2–3 (первое плато кривой титрования).

При достижении первой точки эквивалентности в титруемом растворе находится смесь образовавшейся негидролизующейся соли и слабой кислоты, при диссоциации которой образуются ионы  $H^+$  (рН-определяющее вещество). Значение рН скачкообразно изменяется до рН≈4-5 (1 точка эквивалентности).

Дальнейшее добавление титранта приводит к образованию кислотного буферного раствора рН≈5 (2 плато кривой титрования).

При добавлении количества титранта, эквивалентного количеству слабой кислоты, титруемый раствор представляет собой смесь образовавшейся негидролизующейся соли и соли, гидролизующейся по аниону с образованием некоторого количества ионов  $OH^-$  (рН-определяющее вещество). Значение рН скачкообразно изменяется до рН≈8 (2 точка эквивалентности).

Дальнейшее добавление титранта приводит к накоплению в растворе щелочи, рН практически не изменяется, оставаясь порядка 11–12 (третье плато на кривой титрования).

Общий вид кривой титрования представлен на рис. 6.

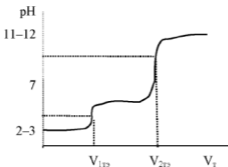


Рис. 6. Общий вид кривой титрования смеси сильной и слабой кислот сильным основанием

Так как слабая кислота начинает титроваться после того как полностью оттитрована сильная, то объем титранта, затраченный

на титрование слабой кислоты, будет равен разности объемов, соответствующих второй и первой точкам эквивалентности ( $V_{2\text{тн}} - V_{1\text{тн}}$ ).

До первой точки эквивалентности расчет кривой полностью аналогичен расчету кривой титрования сильной кислоты сильным основанием. Начиная с точки 100,1 % после первой точки эквивалентности (соответствует 0,1 % оттитрованности слабой кислоты) расчет производится как для кривой титрования слабой кислоты сильным основанием.

По величине скачков делается вывод о возможности проведения титрования с визуальным (или инструментальным) фиксированием моментов эквивалентностей с выбранными концентрациями при заданной точности титрования (визуальное фиксирование возможно при титровании смеси сильной кислоты с концентрацией не менее  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> и слабой кислоты с концентрацией не менее  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>). Для каждого скачка выбирается свой индикатор.

*Пример: выбрать индикаторы для раздельного титрования смеси хлористоводородной и уксусной кислоты, если концентрации кислот в растворе равны и составляют 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.*

В качестве титранта выбираем гидроксид натрия с концентрацией, равной концентрации титруемых кислот – 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, объем исходного раствора примем 10,0 см<sup>3</sup>, расчет точек эквивалентности проведем с учетом разбавления.

По закону эквивалентов **первая точка эквивалентности** будет достигнута при  $V_T = 10,0$  см<sup>3</sup>, в этот момент в растворе будет слабая уксусная кислота и хлорид натрия, рН-определяющее вещество – уксусная кислота. Формула для расчета рН:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg \bar{c}_x,$$

где  $\text{pK}_a$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) = 4,75 (табличное значение).

Несмотря на то, что уксусная кислота до достижения первой точки эквивалентности не вступала в реакцию с титрантом, однако ее равновесная концентрация отличается от исходной из-за разбавления раствора:

$$\bar{c}_x = \frac{10,0 \cdot 0,1}{10,0 + 10,0} = 0,050 \text{ N.}$$

Тогда  $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \lg 0,050 = 3,03$ .

Количество уксусной кислоты, содержащейся в титруемом растворе, эквивалентно  $10,0 \text{ см}^3$  раствора гидроксида натрия с заданной концентрацией  $0,1 \text{ N}$ , следовательно **вторая точка эквивалентности** будет достигнута при  $V_T = 20,0 \text{ см}^3$ . В этот момент в растворе будет ацетат натрия и хлорид натрия,  $\text{pH}$ -определяющее вещество –  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , соль, гидролизующаяся по аниону. Формула для расчета  $\text{pH}$ :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \lg \bar{c}_c,$$

где  $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$  (табличное значение);

$$\bar{c}_c = \bar{c}_{\text{пр}} = \frac{10,0 \cdot 0,1}{10,0 + 20,0} = 0,033 \text{ N;}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,75 + \frac{1}{2} \lg 0,033 = 8,64,$$

Так как значения  $\text{pH}$  в точках эквивалентности различаются более чем на 4 единицы, то возможно раздельное титрование. Первоначально в аликвоту титруемого раствора добавляют или тропеолин 00 ( $\Delta \text{pH} = 1,4 - 3,2$ ;  $\text{pT} = 2,3$ ) или метиловый оранжевый ( $\Delta \text{pH} = 3,0 - 4,4$ ;  $\text{pT} = 3,7$ ). Фиксирование первой точки эквивалентности производят по изменению окраски раствора из красной на желтую для обоих выбранных индикаторов. Титрование заканчивают при  $\text{pH}$ , равном  $2,3$  или  $3,7$  (рис. 7, а) в зависимости от выбранного индикатора.

Фиксирование второй точки эквивалентности можно проводить двумя способами:

- для второго титрования отбирают следующую аликвоту анализируемой смеси и титруют или с фенолфталеином ( $\Delta \text{pH} = 8,2 - 10$ ;  $\text{pT} = 9,1$ ; переход окраски из бесцветной в фиолетовую), или с тимоловым синим ( $\Delta \text{pH} = 8,0 - 9,6$ ;  $\text{pT} = 8,8$ ; переход окраски из желтой в синию), или с крезоловым красным ( $\Delta \text{pH} = 7,2 - 8,8$ ;  $\text{pT} = 8,0$ ; переход окраски из янтарно-желтой в пурпурно-красную) до изменения окраски;
- индикатор добавляют прямо в оттитрованный с метиловым красным желтый раствор и титруют до изменения окраски или

из желтой в оранжевую (фенолфталеин), или из желтой в зеленую (тимоловый синий), или из желтой в оранжевую (крезоловый красный).

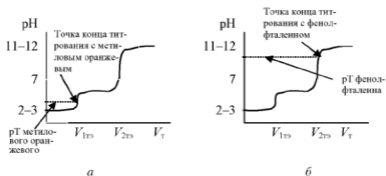


Рис. 7. Кривая алкаиметрического титрования смеси сильной и слабой кислот с нанесенными точками конца титрования в присутствии индикаторов метилового оранжевого (а) и фенолфталеина (б)

Титрование заканчивают или при pH, равном 9,1 (рис. 7, б), 8,8 или 8,0 в зависимости от выбранного индикатора.

Концентрации хлористоводородной и уксусной кислот в растворе рассчитывают по уравнениям:

$$c^{\circ}(1/\text{HCl}) \cdot V_x^{\circ} = c^{\circ}(1/\text{NaOH}) \cdot V_{1тн} \Rightarrow \\ \Rightarrow c^{\circ}(1/\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot V_{1тн}}{10,0};$$

$$c^{\circ}(1/\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_x^{\circ} = c^{\circ}(1/\text{NaOH}) \cdot (V_{2тн} - V_{1тн}) \Rightarrow \\ \Rightarrow c^{\circ}(1/\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,1 \cdot (V_{2тн} - V_{1тн})}{10,0}.$$

### 3.4.5. Титрование смеси слабых кислот (оснований) или раствора многоосновных кислот (оснований)

В водных растворах возможно раздельное титрование смеси слабых кислот (оснований) или многоосновных кислот, ес-

ли их  $pK_i$  различается не менее, чем на 4 единицы. Титруются только кислоты (основания),  $pK_i$  которых меньше 8<sup>14</sup>.

Для таких систем не строят кривые титрования. Выбор индикатора производят по рассчитанным рН для точек эквивалентности (2-й вариант выбора индикатора – с. 31).

Если в титруемом растворе присутствует многоосновная (например, трехосновная) кислота, причем  $pK_i$  каждой следующей ступени отличается от предыдущей на 4 единицы, то расчет рН в точках эквивалентности проводят по следующим формулам:

$$1 \text{ точка эквивалентности: } pH = \frac{pK_{1\text{ступени}} + pK_{2\text{ступени}}}{2};$$

$$2 \text{ точка эквивалентности: } pH = \frac{pK_{2\text{ступени}} + pK_{3\text{ступени}}}{2};$$

3 точка эквивалентности: так как вся кислота полностью оттитрована, то в растворе находится гидролизующаяся соль,  $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a3\text{ступени}} + \frac{1}{2} \lg c_c$

Для каждой точки выбирается свой индикатор.

*Пример: оценить возможность ступенчатого титрования ортофосфорной кислоты с индикаторным фиксированием точки эквивалентности.*

В качестве титранта выбираем гидроксид натрия (калия).  
о-Фосфорная кислота трехосновна:

$$pK_{a1\text{ступени}} = 2,12; pK_{a2\text{ступени}} = 7,20; pK_{a3\text{ступени}} = 11,90.$$

В водном растворе титруется только по первым двум ступеням, так как  $pK_{a3\text{ступени}} > 8$ .

$$pH_{1\text{тз}} = \frac{pK_{a1\text{ступени}} + pK_{a2\text{ступени}}}{2} = \frac{2,12 + 7,20}{2} = 4,77;$$

---

<sup>14</sup> В других растворителях эта величина будет изменяться. Существуют дифференцирующие растворители (кетоны, диметилформамид, диоксан, ацетонитрил, трет.бутиловый спирт), позволяющие разделять титровать соединения с близкими  $pK_i$ .

$$pH_{\text{этр}} = \frac{pK_{a2} \text{ ступени} + pK_{a3} \text{ ступени}}{2} = \frac{7,20 + 11,90}{2} = 9,55.$$

Так как значение рН в точках эквивалентности сильно различаются, то возможно ступенчатое титрование.

Первоначально в аликвоту титруемого раствора добавляют метиловый красный ( $\Delta pH = 4,4 - 6,2$ ;  $pT = 5,3$ ). Фиксирование первой точки эквивалентности производят по изменению окраски раствора из красной на желтую.

Титрование фосфорной кислоты по второй ступени можно проводить двумя способами:

- отбирать следующую аликвоту анализируемого раствора фосфорной кислоты и титровать или с фенолфталеином ( $\Delta pH = 8,2 - 10$ ;  $pT = 9,1$ ; переход окраски из бесцветной в фиолетовую), или с тимолфталеином ( $\Delta pH = 9,4 - 10,6$ ;  $pT = 10,0$ ; переход окраски из бесцветной в синюю), или с морином ( $\Delta pH = 8,8 - 9,8$ ;  $pT = 9,3$ ; переход окраски из бесцветной в зеленую) до изменения окраски;
- индикатор добавлять прямо в оттитрованный с метиловым красным желтый раствор и титровать до изменения окраски или из желтой в оранжевую (фенолфталеин), или из желтой в зеленую (тимолфталеин), или из желтой в зеленую (морин).

Так как возможно ступенчатое титрование о-фосфорной кислоты, то возможно и раздельное ацидиметрическое определение смеси трехзамещенной ( $Na_3PO_4$ ,  $K_3PO_4$ ) и двухзамещенной ( $Na_2HPO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ) солей фосфорной кислоты. Однозамещенная соль ( $NaH_2PO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ) в водной среде не будет взаимодействовать с титрантом (HCl), так как  $pK_{a1} \text{ ступени} = 2,12$  (титруются только соли, образованные кислотами с  $pK_a > 6$ ).

*Пример: оценить возможность ступенчатого титрования лимонной кислоты с индикаторным фиксированием точки эквивалентности.*

В качестве титранта выбираем гидроксид натрия (калия).

Лимонная кислота трехосновна:

$pK_{a1} \text{ ступени} = 3,13$ ;  $pK_{a2} \text{ ступени} = 4,76$ ;  $pK_{a3} \text{ ступени} = 6,40$ .

Так как  $pK_a$  отдельных ступеней не различаются на 4 еди-

ницы, то ступенчатое титрование невозможно.  $C_3H_4OH(COOH)_3$  титруется как одноосновная кислота с  $pK_a = 6,40$ . В точке эквивалентности в растворе находится соль  $C_3H_4OH(COONa)_3$ , гидролизующаяся по аниону:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg \bar{c}_c .$$

Для расчета  $\bar{c}_c$  примем следующие допущения: концентрация титранта  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, объем исходного раствора равен  $10,0$  см<sup>3</sup>, молярная концентрация эквивалента кислоты в растворе  $c(1/3 C_3H_4OH(COOH)_3) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>. В этом случае на достижении точки эквивалентности необходимо затратить  $10,0$  см<sup>3</sup> титранта. Расчет проведем с учетом разбавления. Концентрация соли в момент эквивалентности:

$$\bar{c}_c = \bar{c}_{пр} = \frac{10,0 \cdot 0,1}{10,0 + 10,0} = 0,050 N;$$

$$pH_{тз} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 6,40 + \frac{1}{2} \lg 0,050 = 9,55.$$

В качестве индикатора возможно применение:

- тимолового синего ( $\Delta pH = 8,0 - 9,6$ ;  $pT = 8,8$ ; переход окраски из желтой в синюю);
- фенолфталеина ( $\Delta pH = 8,2 - 10$ ;  $pT = 9,1$ ; переход окраски из бесцветной в фиолетовую);
- морина ( $\Delta pH = 8,8 - 9,8$ ;  $pT = 9,3$ ; переход окраски из бесцветной в зеленую);
- тимолфталеина ( $\Delta pH = 9,4 - 10,6$ ;  $pT = 10,0$ ; переход окраски из бесцветной в синюю).

Аналогично рассчитываются точки эквивалентности при титровании смеси слабых кислот (оснований). Вместо  $pK_{1\text{ступени}}$  подставляют  $pK_i$  самой сильной кислоты (с самым маленьким значением  $pK_i$ ), вместо  $pK_{2\text{ступени}}$  подставляют  $pK_i$  более слабой кислоты и так далее. При расчете  $pH$  в последней точке эквивалентности подставляют  $pK_i$  самой слабой кислоты (с самым большим значением  $pK_i$ ).

*Пример: выбрать индикаторы для отдельного титрования смеси азотистой  $HNO_2$  и хлорноватистой ( $HClO$ ) кислот.*

В качестве титранта выбираем гидроксид натрия (калия).

$\text{HNO}_2$  и  $\text{HClO}$  слабые кислоты:  $\text{pK}_a(\text{HNO}_2) = 3,40$ ;  $\text{pK}_a(\text{HClO}) = 7,53$ . Так как их  $\text{pK}_a$  различаются на 4 единицы, то возможно их раздельное титрование. Первой титруется более сильная азотистая кислота:

$$\text{pH}_{1\text{тв}} = \frac{\text{pK}_a(\text{HNO}_2) + \text{pK}_a(\text{HClO})}{2} = \frac{3,40 + 7,53}{2} = 5,47.$$

Вторая точка эквивалентности соответствует превращению хлорноватистой кислоты в соль, гидролизующуюся по аниону:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg \bar{c}_c,$$

где  $\text{pK}_a = \text{pK}_a(\text{HClO}) = 7,53$ .

Для расчета  $\bar{c}_c$  примем следующие допущения: концентрация титранта  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, объем исходного раствора равен  $10,0$  см<sup>3</sup>, молярные концентрации эквивалента кислот в растворе равны и составляют  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>. В этом случае на достижение второй точки эквивалентности необходимо затратить  $20,0$  см<sup>3</sup> титранта. Расчет проведем с учетом разбавления:

$$\bar{c}_c = \bar{c}_{\text{тп}} = \frac{c_{\text{HClO}}^0 \cdot V_{\text{к}}^0}{V_{\text{к}}^0 \cdot V_{2\text{тв}}} = \frac{10,0 \cdot 0,1}{10,0 + 20,0} = 0,033 \text{ N};$$

$$\text{pH}_{2\text{тв}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 7,53 + \frac{1}{2} \lg 0,033 = 10,02.$$

Для визуального фиксирования первой точки эквивалентности в аликвоту титруемого раствора добавляют метиловый красный ( $\Delta \text{pH} = 4,4 - 6,2$ ;  $\text{pT} = 5,3$ ) и титруют до изменения окраски раствора из красной в желтую.

Фиксирование второй точки эквивалентности можно проводить двумя способами:

- отбирать следующую аликвоту анализируемой смеси и титровать тимолфталенином ( $\Delta \text{pH} = 9,4 - 10,6$ ;  $\text{pT} = 10,0$ ) до изменения окраски из бесцветной в синию.
- тимолфталенин добавлять прямо в оттитрованный с метиловым красным желтый раствор титровать до изменения окраски из желтой в зеленую.

### 3.4.6. Титрование солей

В водных растворах возможно титрование гидролизую-

щихся солей, если  $pK_i$  образовавших их слабых электролитов больше 6.

Алгоритм расчета кривых титрования солей, образованных одноосновными слабыми кислотами (основаниями), представлен в табл. 4, 5.

Возможно раздельное определение гидролизующихся солей при их совместном присутствии в растворе, если  $pK_a$  (или  $pK_b$ ) образовавших их слабых электролитов различается более, чем на 4 единицы.

Соли, образованные многоосновным слабым электролитом, титруются ступенчато, если разница между  $pK_i$  ступеней диссоциации слабого электролита больше 4 единиц. Сначала образуются средние соли, а потом слабая кислота (основание). Средние соли в данном случае рассматриваются как сопряженные кислоты (основания), поэтому первые точки эквивалентности рассчитываются как точки эквивалентности при титровании смеси слабых электролитов.

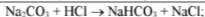
$$pH_{1/2} = \frac{pK_{a2 \text{ ступени}} + pK_{a1 \text{ ступени}}}{2}$$

Пример: *оценить возможность титриметрического определения карбоната натрия.*

Карбонат натрия – соль, образованная сильным основанием NaOH и слабой кислотой  $H_2CO_3$ . В качестве титранта выбираем хлористоводородную кислоту.

Угольная кислота, образовавшая соль, двуосновна ( $pK_{a1 \text{ ступени}} = 6,35$ ;  $pK_{a2 \text{ ступени}} = 10,33$ ). Значения  $pK_a$  обеих ступеней больше 6 и различаются на 4 единицы, следовательно соль титруется ступенчато.

1 ступень:



$$pK_a(HCO_3^-) = pK_{II}(H_2CO_3) = 10,33.$$

2 ступень:



$$pK_a(H_2CO_3) = pK_1(H_2CO_3) = 6,35.$$

Значение pH в первой точке эквивалентности:

$$\begin{aligned} pH_{1тг} &= \frac{pK_a(HCO_3^-) + pK_a(H_2CO_3)}{2} = \\ &= \frac{pK_{II}(H_2CO_3) + pK_1(H_2CO_3)}{2} = \frac{10,33 + 6,35}{2} = 8,34. \end{aligned}$$

При достижении второй точки эквивалентности в титруемом растворе содержится только угольная кислота:

$$pH_{2тг} = \frac{1}{2} pK_a(H_2CO_3) - \frac{1}{2} \lg \bar{c}_x.$$

Для расчета  $\bar{c}_x$  примем следующие допущения: концентрация титранта 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, объем исходного раствора карбоната натрия равен 10,0 см<sup>3</sup>, молярные концентрации эквивалента соли  $c$  (1/2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. В этом случае на достижении второй точки эквивалентности необходимо затратить 10,0 см<sup>3</sup> титранта. Расчет проведем с учетом разбавления. Концентрация кислоты в момент эквивалентности:

$$\bar{c}_x = \bar{c}_{пр} = \frac{10,0 \cdot 0,1}{10,0 + 10,0} = 0,050.$$

Значение pH во второй точке эквивалентности:

$$pH_{2тг} = \frac{1}{2} \cdot 6,35 - \frac{1}{2} \lg 0,050 = 3,83.$$

Для визуального фиксирования первой точки эквивалентности в аликвоту титруемого раствора добавляют или фенолфталеин ( $\Delta pH = 8,2 - 10$ ;  $pT = 9,1$ ; переход окраски из фиолетовой в бесцветную), или тимоловый синий ( $\Delta pH = 8,0 - 9,6$ ;  $pT = 8,8$ ; переход окраски из синей в желтую), или крезоловый красный ( $\Delta pH = 7,2 - 8,8$ ;  $pT = 8,0$ ; переход окраски из пурпурно-красной в янтарно-желтую) и титруют до изменения окраски анализируемого раствора.

Фиксирование второй точки эквивалентности можно проводить двумя способами:

- отбирать следующую аликвоту анализируемого раствора и титровать или с метиловым оранжевым ( $\Delta pH = 3,0 - 4,4$ ;  $pT = 3,7$ ; переход окраски из желтой в красную), или с бромфеноловым синим ( $\Delta pH = 3,0 - 4,6$ ;  $pT = 3,8$ ; переход окраски из синей в желтую) до изменения окраски.

– индикатор (метиловый оранжевый, бромтимоловый синий) добавлять прямо в оттитрованный бесцветный (с фенолфталеином) или желтый (с тимоловым синим или крезоловым красным) раствор, титровать до изменения окраски.

### ЗАДАНИЯ

Рассчитать, построить и проанализировать кривую протитометрического титрования. Номер варианта получают у преподавателя.

№ варианта	Титруемое вещество	Концентрация титруемого вещества, моль/дм <sup>3</sup>	Титрант	Концентрация титранта, моль/дм <sup>3</sup>
1	KOH	0,01	HNO <sub>2</sub>	0,02
2	NH <sub>2</sub> OH	0,25	HCl	0,10
3	HCl	0,10	NaOH	0,20
4	KOH	0,30	HCl	0,15
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	0,10	NH <sub>2</sub> OH	0,10
6	KOH	0,02	HCOOH	0,03
7	Fe(OH) <sub>2</sub>	0,15	HCl	0,10
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	0,02	KOH	0,05
9	HNO <sub>2</sub>	0,10	NaOH	0,15
10	HCl	0,05	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0,05
11	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,20	KOH	0,25
12	CH <sub>3</sub> COOH	0,10	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0,10
13	HCl	0,10	NH <sub>2</sub> OH	0,10
14	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	0,15	NaOH	0,20
15	KOH	0,01	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	0,01

### Алгоритм выполнения

1. По справочнику Лурье Ю.Ю. «Аналитическая химия промышленных сточных вод» найдите рК<sub>i</sub> слабых электролитов.
2. Запишите уравнение реакции в молекулярном, ионном и ионном сокращенном видах.
3. По закону эквивалентов рассчитайте объем титранта, соответствующий моменту эквивалентности (степень оттитрованности τ = 100 %), если объем титруемого раствора 100,0 см<sup>3</sup>.

4. Выберите расчетные точки кривой титрования.
5. Для каждой расчетной точки укажите качественный состав раствора, выделите рН-определяющее вещество, обосновывающее выбор формулы для расчета рН.
6. Рассчитайте равновесные концентрации рН определяющих веществ в растворе и рН раствора.
7. Постройте кривую титрования.
8. Проведите анализ кривой титрования.

#### 4. РЕДОКСИМЕТРИЯ (ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ)

**Редоксиметрия** – группа методов титрования, основанных на проведении окислительно-восстановительных реакций между титрантом и определяемым веществом.

Практически все реакции в живой и неживой природе протекают по окислительно-восстановительному механизму (дыхание, горение, старение, рост, порча и т. д.). Однако только некоторые из них соответствуют требованиям, предъявляемым к титриметрическим реакциям (протекают мгновенно, количественно, практически необратимо, без побочных реакций, существует способ зафиксировать момент стехиометричности). Возможности окислительно-восстановительных реакций для решения задач количественного анализа расширяются за счет различных способов титрования – реверсного, замещения, обратного – когда прямое титрование невозможно или затруднительно.

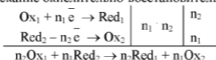
*Определяемые в редоксиметрии вещества:* частицы-окислители или восстановители.

– Окислитель (окисленная форма,  $Ox$ ) – частица, принимающая электроны – восстанавливается.

Способность частиц к окислению или восстановлению оценивается численным значением  $E^{\circ}$  – стандартного редокс-потенциала (табличное значение), являющегося основной характеристикой редокс-пары. Эти значения получены экспериментально измерением ЭДС гальванического элемента, составленного из

стандартного водородного электрода ( $E_{2H^+/H_2}^{\circ}$  принят равным 0 В) и платиновой пластины, погруженной в раствор, содержащий частицы изучаемой редокс-пары. Маленькие значения  $E^{\circ}$  (-1 – -2 В) соответствуют высокой активности восстановленной формы. При больших значениях  $E^{\circ}$  (+1 – +2 В) в большей степени проявляются свойства частицы-окислителя.

Протекание окислительно-восстановительной реакции



возможно, если  $E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ}$  (то есть  $E^{\circ}$  редокс-пары, из которой выбирают окислитель) больше  $E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ}$  (то есть  $E^{\circ}$  редокс-пары, из которой выбирают восстановитель). Если при этом

$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_2}^{\circ} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ} - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ} \geq 0.3 \text{ В}$ , то данную реакцию можно применить к титриметрическим реакциям. Если разница

$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_2}^{\circ}$  меньше 0,3 В, то реакция протекает медленно, не количественно, в редоксиметрии не применяется<sup>15</sup>.

Пример: *выбрать вещества, которые можно оттитровать раствором перманганата калия в кислой среде*

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = +1,51 \text{ В, если } E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = +2,01 \text{ В;}$$

<sup>15</sup> При необходимости (если  $E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_2}^{\circ}$  близко к 0,3 В) рассчитывают точное значение разности стандартных потенциалов реагентов, позволяющее проводить титрование:

$$\Delta E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_2}^{\circ} \geq \frac{3 \cdot 0,059 \cdot (n_1 + n_2)}{n_1 \cdot n_2} \quad (\text{при погрешности } 0,1 \%),$$

$$\Delta E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_2}^{\circ} \geq \frac{2 \cdot 0,059 \cdot (n_1 + n_2)}{n_1 \cdot n_2} \quad (\text{при погрешности } 1 \%).$$

$$E^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ В}; E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}.$$

Знак «+» и величина стандартного потенциала редокс-пары  $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$  (+1,51 В) свидетельствует о том, что активные свойства проявляет частица-окислитель  $\text{MnO}_4^-$ . Из представленных пар в реакцию с  $\text{MnO}_4^-$  будут вступать частицы-восстановители  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Fe}^{2+}$  ( $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} > E^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ ;  $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} > E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ ), но оттитровать перманганатом калия можно только  $\text{Fe}^{2+}$ , так как  $\Delta E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Fe}^{2+}} = 1,51 - 0,77 = 0,74 > 0,3 \text{ В}$ .

Восстановитель  $\text{Cl}^-$  с  $\text{MnO}_4^-$  будет взаимодействовать не количественно, так как  $E^{\circ} = 1,51 - 1,36 = 0,15 < 0,3 \text{ В}$ , следовательно, не может быть оттитрован перманганатом калия. Присутствие в титруемом растворе хлоридов или хлористоводородной кислоты будет мешать перманганатометрическим определениям.

*Титранты* редоксиметрических методов:

- **перманганатометрия** – стандартизированный раствор перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ );
- **Иодометрия:**
  - стандартизированный раствор иода ( $\text{I}_2$ ), применяется для обратного титрования восстановителей совместно со вспомогательным титрантом (с. 15); иногда для прямого определения восстановителей;
  - раствор иодида калия ( $\text{KI}$ ), применяется для заместительного титрования окислителей совместно со вспомогательным титрантом (с. 14). В этом случае стандартизацию раствора  $\text{KI}$  не проводят, так как замещение определяемого окислителя на эквивалентное количество иода проводят в избытке  $\text{KI}$ , потому что выделяющийся при взаимодействии окислителя с иодидом калия иод практически не растворим в воде, но хорошо растворяется в растворах иодидов;

- вспомогательный титрант – стандартизированный раствор тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), применяется при заместительном титровании окислителей и обратном титровании восстановителей;
- **Дихроматометрия** – стандартизированный дихромат калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

*Свойство раствора, изменяющееся при титровании:*  $E$  – реальный потенциал раствора, рассчитывается по уравнению Нернста для той редокс-пары, которая в данный момент титрования находится в титруемом растворе в избытке. При температуре 25 °С:

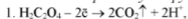
$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в полуреакции;  $[\text{Ox}]$  ( $[\text{Red}]$ ) – равновесные концентрации окисленной (восстановленной) формы одной из редокс-пар в растворе.

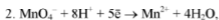
Уравнение Нернста пишется для одной из редокс-пар окислительно-восстановительной реакции. Для его написания необходимо уравнивать полуреакцию, определить окисленную, восстановленную формы вещества и число электронов, участвующих в полуреакции.

Окисленная (восстановленная) форма включает не только сопряженные ионы элемента, но и ионы водорода, гидроксида. Вещества, концентрация которых в титруемом растворе постоянна (растворитель – вода) или равна нулю (осадки, газы), при расчете не учитываются.

*Пример: написать уравнение Нернста для раствора, содержащего сопряженную пару: 1.  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; 2.  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .*



$$E = E_{2\text{H}^+, 2\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]};$$



$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

#### 4.1. АЛГОРИТМ ПОСТРОЕНИЯ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ В РЕДОКСИМЕТРИИ

В редоксиметрии существует несколько способов визуального фиксирования точки эквивалентности (рис. 8).

В системах, для которых не нужно выбирать редокс-индикатор, построение кривых титрования полезно для оценки возможности титрования при выбранных условиях. Его проводят в соответствии с общим алгоритмом расчета кривых титрования с учетом особенностей метода.

1. Изменяющееся свойство раствора – реальный потенциал раствора  $E$ , рассчитывается по уравнению Нернста для редокс-пары, находящейся в избытке:

– **до точки эквивалентности** – для редокс-пары титруемого вещества:

$$E = E_{\text{Ox}_x/\text{Red}_x}^0 + \frac{0,059}{n_x} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}_x]}{[\text{Red}_x]},$$

где  $n_x$  – количество электронов, участвующих в окислении (восстановлении) титруемого вещества X;

– **после точки эквивалентности** – для редокс-пары титранта.

$$E = E_{\text{Ox}_T/\text{Red}_T}^0 + \frac{0,059}{n_T} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}_T]}{[\text{Red}_T]},$$

где  $n_T$  – количество электронов, участвующих в окислении (восстановлении) титранта T;

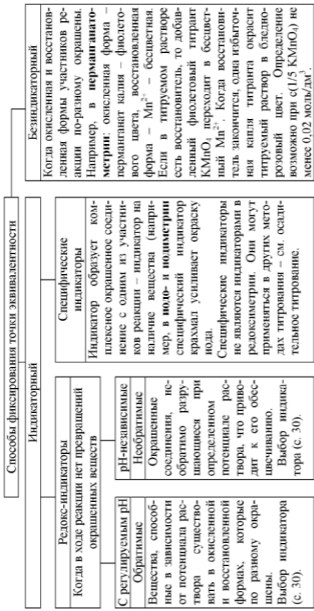


Рис. 8. Способы визуального фиксации точки эквивалентности в методах редоксиметрии

– в точке эквивалентности

$$E = (n_x \cdot E_x^\circ + n_t \cdot E_t^\circ) / (n_x + n_t).$$

2. Особенностью расчета кривой окислительно-восстановительного титрования является то, что начальная точка (потенциал раствора до начала титрования) не рассчитывается. Это объясняется тем, что в исходной точке отсутствует одна из сопряженных форм редокс-пары титруемого вещества. Поэтому при построении редоксиметрических кривых титрования первую точку ( $\tau = 0\%$ ) рассчитывают для максимально близкой к ней (например,  $\tau = 0,1$  или  $1\%$ ).

3. Рассчитывают равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм соответствующей сопряженной пары. Расчет  $\bar{c}$  можно проводить двумя способами:

- примерным (без учета разбавления раствора) – п. 2.1.1.
- точным (с учетом разбавления раствора в ходе добавления титранта) – п. 2.1.2.

4. В соответствие с моментом титрования рассчитывают реальный потенциал раствора  $E$ .

Если под знаком логарифма стоит **отношение концентраций в одинаковых степенях** (в полуреакции окисленная и восстановленная формы имеют одинаковые стехиометрические коэффициенты), то **расчетом равновесных концентраций можно пренебречь**. В этом случае вместо  $\bar{c}$  под знак логарифма подставляют:

- вместо равновесной концентрации исходного вещества – степень недотитрованности раствора ( $100 - \tau, \%$ );
- вместо равновесной концентрации продукта – степень оттитрованности раствора (до точки эквивалентности  $\tau$ ; после точки эквивалентности  $100\%$ );
- вместо равновесной концентрации титранта после точки эквивалентности – степень перетитрованности раствора ( $\tau - 100, \%$ ).

Для упрощения расчетов принимают равными исходные молярные концентрации титранта и титруемого вещества, исходный объем титруемого раствора  $100,0 \text{ см}^3$ .

5. По полученным данным строят кривую титрования в координатах  $E=f(V_t)$  или  $E=f(\tau, \%)$ .

6. На кривой титрования выделяют скачок, ТЭ

7. Проводят анализ кривой титрования:

1) по величине скачка определяют возможность проведения титрования – для визуального фиксирования точки эквивалентности скачок  $\Delta E$  должен быть больше 0,2 В;

2) определяют способ титрования – прямое или реверсное – выбирая в качестве титранта раствор, добавление которого приводит к более резкому изменению  $E$ ;

3) при необходимости (за исключением перманганатометрии и иодометрии) выбирают индикатор, наносят ТКТ;

4) прогнозируют возможные изменения параметров титрования (если скачек выражен нечетко или меньше 0,2 В) для обеспечения выбранной точности титрования.

*Параметры, влияющие на величину скачка кривой титрования (при заданной степени точности):*

1. Природа реагирующих веществ – сила реагирующих окислителей и восстановителей ( $\Delta E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_2}^\circ$ ): чем больше  $\Delta E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_2}^\circ$ , тем больше скачок. Строго говоря, изменить природу частиц нельзя, но численное значение  $E^\circ$  изменяется при варьировании pH, температуры и природы растворителя.

2. Концентрация реагирующих веществ. Следует учитывать, что в уравнении концентрации стоят под знаком логарифма. Поэтому для того, чтобы повлиять на результат, их изменение должно быть не менее, чем в 10 раз (на порядок).

Если в полуреакции окисленная и восстановленная формы имеют разные стехиометрические коэффициенты, то в уравнении Нерста равновесные концентрации под знаком логарифма возводятся в разные степени. Если в полуреакции окисленная и восстановленная формы имеют одинаковые стехиометрические коэффициенты, то изменение концентраций реагентов не влияет на величину скачка.

3. **Температура:** для расчета реальных потенциалов по уравнению Нерста ее принимают постоянной и равной 25 °С (298 К). При этом  $E^\circ$  измерены для этой же температуры. При изменении температуры меняется стандартный редокс-потенциал, расчет потенциала раствора проводят по уравнению Нерста:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где  $T$  – температура, К;  $R = 8,314$  Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup> – универсальная газовая постоянная;  $F = 96485$  Кл/моль – число Фарадея.

4. **pH:** в некоторых случаях влияет на величину  $E^{\circ}$  и, как следствие, на  $E$ . Также ионы  $H^{+}$ ,  $OH^{-}$  могут входить в одну из сопряженных форм редокс-пары, например  $MnO_4^{-}$ ,  $H^{+}/Mn^{2+}$ .

5. **Природа растворителя** обычно оказывает влияние на величину скачка на кривой титрования, однако в редоксиметрии неводное титрование обычно не проводят, так как большинство растворителей проявляют восстановительные свойства.

## 4.2. РАСЧЕТ И АНАЛИЗ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

Для контроля правильности расчетов на первом этапе представляют схематично общий вид кривой титрования, определяемый природой реагирующих веществ. Так как при протекании редоксиметрической реакции стандартный потенциал окислителя должен быть больше стандартного потенциала восстановителя, то для прогнозирования общего вида кривой титрования достаточно постулировать (выбрать), какое из веществ находится в бюретке, какое в колбе для титрования.

Если в бюретке восстановитель, то реальный потенциал раствора в процессе титрования снижается (рис. 9, а), если в качестве титранта выбран окислитель, то реальный потенциал раствора в процессе титрования увеличивается (рис. 9, б).

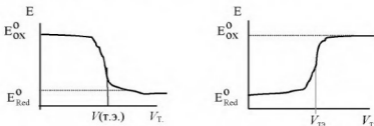


Рис. 9. Общий вид кривой титрования окислителя восстановителем (а); восстановителя окислителем (б)

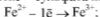
Для точного построения в каждой точке кривой титрования реальный потенциал в растворе (Е) рассчитывается по уравнению Нернста, определяемым моментом титрования (стр. 72) с учетом количественного состава раствора (п. 2.1). При проведении реакций в кислой (основной среде), молярную концентрация эквивалента серной кислоты (щелочи), добавляемой для создания необходимого рН раствора, для удобства расчета принимают равной 1 моль/дм<sup>3</sup>. Рассмотрим алгоритм расчета на примерах.

#### 4.2.1. Титрование сульфата железа дихроматом калия

Для расчета кривой титрования  $\text{FeSO}_4$  ( $c_x^0 = 0,1 \text{ N}$ ;  $V_x^0 = 100,0 \text{ см}^3$ ) раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $c_t^0 = 0,1 \text{ N}$ ) в присутствии 1 N серной кислоты применяют следующий алгоритм.

1) Так как концентрации титранта и титруемого вещества одинаковы (0,1 N), то точка эквивалентности будет достигнута при  $V_t = 100,0 \text{ см}^3$ . Расчетные точки кривой титрования в этом случае соответствуют 0, 90,0, 99,0, 99,9, 100,0, 100,1, 101,0, 110,0 и 200,0 см<sup>3</sup> добавленного титранта.

2) До точки эквивалентности реальный потенциал титруемого раствора рассчитывают по уравнению Нернста для вещества, находящегося в избытке – сульфата железа:



<i>титруемое вещество</i>	<i>продукт</i>
восстановленная форма	окисленная форма

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

где  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$  (табличное значение) = 0,77 В, следовательно,

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

3) После точки эквивалентности для всех моментов титрования потенциал в растворе рассчитывают по уравнению Нернста для титранта (дихромат калия), который находится в избытке:



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ <i>титрант</i> окисленная форма	$2\text{Cr}^{3+}$ <i>продукт</i> восстановленная форма
--	--

$$E = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2},$$

где  $E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}$  (табличное значение) = 1,33 В,  $[\text{H}^+] = c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) =$

= 1 N, следовательно:  $E = 1,33 + 0,01 \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot 1^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$

4) В точке эквивалентности:

$$E = \frac{1 \cdot E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 6 \cdot E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})}{1 + 6} = \frac{1 \cdot 0,77 + 6 \cdot 1,33}{1 + 6} = 1,25 \text{ В.}$$

- 5) Расчет всех точек можно проводить двумя способами:
- примерным (без учета разбавления раствора) – табл. 9;
  - точным (с учетом разбавления раствора в ходе добавления титранта) – табл. 10.

6) По рассчитанным данным строят кривую титрования (рис. 10) в координатах  $E = f(\tau, \%)$  или  $E = f(V_T, \text{см}^3)$ .

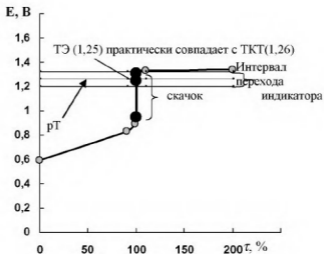


Рис. 10. Кривая титрования раствора сульфата железа раствором дихромата калия

7) На полученную кривую титрования наносят ТЭ; выделяют скачок – при заданной точности 0,1 % он составляет для обоих способов расчета 0,36 В (от 0,95 до 1,31 В) – табл. 9, 10.

Алгоритм расчета кривой титрования раствора сульфата железа раствором дихромата калия без учета разбавления

$V$ , см <sup>3</sup>	Уравнение Нернста для расчета в данный момент титрования	Расчет равновесных концентраций, моль/дм <sup>3</sup>	E, В
1	2	3	4
0,1	Для всех точек до точки эквивалентности $E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$[\text{Fe}^{2+}] = \bar{c}_x = \frac{99,9 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-4}$ $[\text{Fe}^{3+}] = \bar{c}_{np} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-4}$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{10^{-4}}{10^{-4}} = 0,59$
90,0		$[\text{Fe}^{2+}] = \bar{c}_x = \frac{10,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-2}$ $[\text{Fe}^{3+}] = \bar{c}_{np} = \frac{90,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-1}$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 0,83$
99,0		$[\text{Fe}^{2+}] = \bar{c}_x = \frac{1,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-3}$ $[\text{Fe}^{3+}] = \bar{c}_{np} = \frac{99,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-1}$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{10^{-3}}{10^{-1}} = 0,89$
99,9		$[\text{Fe}^{2+}] = \bar{c}_x = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-4}$ $[\text{Fe}^{3+}] = \bar{c}_{np} = \frac{99,9 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-1}$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 0,95$

1	2	3	4
100,0	$E = \frac{1 \cdot E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 6 \cdot E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})}{1+6}$	-	$E = \frac{1 \cdot 0,77 + 6 \cdot 1,33}{1+6} = 1,25$
100,1		$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \bar{c}_r = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-4}$ $[\text{Cr}^{3+}] = \bar{c}_{\text{пр}} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-1}$	$E = 1,33 + 0,01 \cdot \lg \frac{10^{-4} \cdot 1^{14}}{(10^{-1})^2} = 1,31$
101,0	<p>Для всех точек после точки эквивалентности</p> $E = 1,33 + 0,01 \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$	$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \bar{c}_r = \frac{1,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-3}$ $[\text{Cr}^{3+}] = \bar{c}_{\text{пр}} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-1}$	$E = 1,33 + 0,01 \cdot \lg \frac{10^{-3} \cdot 1^{14}}{(10^{-1})^2} = 1,32$
110,0		$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \bar{c}_r = \frac{10,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-2}$ $[\text{Cr}^{3+}] = \bar{c}_{\text{пр}} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-1}$	$E = 1,33 + 0,01 \cdot \lg \frac{10^{-2} \cdot 1^{14}}{(10^{-1})^2} = 1,33$

Алгоритм расчета кривой титрования раствора сульфата железа раствором дихромата калия с учетом разбавления

$V_{\text{т.з}}$ см <sup>3</sup>	Уравнение Нернста для расчета в данный момент титрования	Расчет равновесных концентраций, моль/дм <sup>3</sup>	E, В
1	2	3	4
0,1		$[\text{Fe}^{2+}] = c_x = \frac{100,0 \cdot 0,1 - 0,1 \cdot 0,1}{100,0 + 0,1} = 0,0998$ $[\text{Fe}^{3+}] = c_{\text{сп}} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100,0 + 0,1} = 0,0001$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,0001}{0,0998} = 0,59$
90,0	Для всех точек до точки эквивалентности $E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$[\text{Fe}^{2+}] = c_x = \frac{100,0 \cdot 0,1 - 90,0 \cdot 0,1}{100,0 + 90,0} = 0,0053$ $[\text{Fe}^{3+}] = c_{\text{сп}} = \frac{90,0 \cdot 0,1}{100,0 + 90,0} = 0,0474$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,0474}{0,0053} = 0,83$
99,0		$[\text{Fe}^{2+}] = c_x = \frac{100,0 \cdot 0,1 - 99,0 \cdot 0,1}{100,0 + 99,0} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ $[\text{Fe}^{3+}] = c_{\text{сп}} = \frac{99,0 \cdot 0,1}{100,0 + 99,0} = 0,0497$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,0497}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 0,89$

1	2	3	4
99,9		$[\text{Fe}^{2+}] = \bar{c}_i = \frac{1000 \cdot 0,1 - 999 \cdot 0,1}{1000 + 999} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ $[\text{Fe}^{3+}] = \bar{c}_{np} = \frac{99,9 \cdot 0,1}{100,0 + 99,9} = 0,0500$	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,0500}{5,0 \cdot 10^{-5}} = 0,95$
100,0	$E = \frac{1 \cdot E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 6 \cdot E^\circ(\text{CeO}_2^-/\text{Ce}^{3+})}{1+6}$	-	$E = \frac{1 \cdot 0,77 + 6 \cdot 1,33}{1+6} = 1,25$
100,1		$[\text{CrO}_4^{2-}] = \bar{c}_i = \frac{1001 \cdot 0,1 - 1000 \cdot 0,1}{1000 + 1001} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ $[\text{Cr}^{3+}] = \bar{c}_{np} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 100,1} = 0,0500$	$E = 1,33 + 0,01 \cdot \lg \frac{5,0 \cdot 10^{-5} \cdot 1^{14}}{0,0500^2} = 1,31$
101,0	<p>Для всех точек после точки эквивалентности</p> $E = 1,33 + 0,01 \cdot \lg \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$	$[\text{CrO}_4^{2-}] = \bar{c}_i = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 - 1000 \cdot 0,1}{1000} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ $[\text{Cr}^{3+}] = \bar{c}_{np} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 101,0} = 0,0498$	$E = 1,33 + 0,01 \cdot \lg \frac{5,0 \cdot 10^{-4} \cdot 1^{14}}{(0,0498)^2} = 1,32$
110,0		$[\text{CrO}_4^{2-}] = \bar{c}_i = \frac{1100 \cdot 0,1 - 1000 \cdot 0,1}{1000 + 1100} = 0,0048$ $[\text{Cr}^{3+}] = \bar{c}_{np} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 110,0} = 0,0476$	$E = 1,33 + 0,01 \cdot \lg \frac{0,0048 \cdot 1^{14}}{(0,0476)^2} = 1,33$

8) Рассчитанному скачку кривой титрования раствора  $\text{Fe}^{2+}$  раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  соответствует несколько индикаторов:

- фенилантраниловая кислота ( $pT = 1,08 \text{ В}$ ).
- ферроин ( $pT = 1,06 \text{ В}$ );
- *o,o*-дифениламиндикарбоновая кислота ( $pT = 1,26 \text{ В}$ ).

Показатель титрования *o,o*-дифениламиндикарбоновой кислоты практически совпадает с  $E_{\text{тн}}$ , следовательно этот индикатор позволяет зафиксировать точку эквивалентности наиболее точно. Значения  $\Delta E$  и  $pT$  выбранного индикатора наносят на кривую титрования, на пересечении линии  $pT$  индикатора с кривой титрования получают ТКТ ( $E = 1,26$ ). Кривая титрования несимметрична, более резкое изменение  $E$  происходит при избытке сульфата железа (титруемого вещества), следовательно, для более точного визуального фиксирования точки эквивалентности в этой системе рекомендуется реверсное титрование.

Классическим индикатором дихроматометрии является дифениламин ( $pT = 0,76 \text{ В}$ ). Для этой системы он не применим, так как  $pT$  этого индикатора не входит в скачок на кривой титрования. Однако если ввести в титруемый раствор фосфорную кислоту, связывающую в комплекс образующиеся ионы железа (III), то потенциал начала скачка резко снижастся и интервал перехода окраски дифениламина находится в пределах скачка. Дихроматометрическое определение ионов железа (II) более точное, чем перманганатометрическое, и может проводиться в присутствии хлоридов или хлористоводородной кислоты. Однако соединения хрома (III), получаемые при титровании, ядовиты, что ограничивает применение дихроматометрии в анализе.

#### 4.2.2. Расчет и анализ кривой титрования сульфата железа перманганатом калия (по степени оттитрованности раствора)

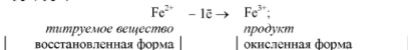
Если в полуреакции окисленная и восстановленная формы редокс-пары имеют одинаковые стехиометрические коэффициенты, исходная концентрация титруемого раствора ( $c_x^0$ ) равна концентрации титранта ( $c_t$ ), исходный объем титруемого раствора

( $V_x^0$ ) принят равным  $100 \text{ см}^3$ , то можно значительно упростить расчеты.

Рассчитаем кривую титрования раствора  $\text{FeSO}_4$  ( $c_x^0 = 0,1 \text{ N}$ ;  $V_x^0 = 100,0 \text{ см}^3$ ) раствором перманганата калия ( $c_t = 0,1 \text{ N}$ ). Титрование проводится в присутствии  $1 \text{ N}$  серной кислоты.

1) Так как молярные концентрации эквивалента титранта и титруемого вещества равны, то точка эквивалентности будет достигнута при  $V_t = 100,0 \text{ см}^3$ . Расчетные точки кривой титрования в этом случае соответствуют объему титранта  $0, 90,0, 99,0, 99,9, 100,0, 100,1, 101,0, 110,0$  и  $200,0 \text{ см}^3$ .

2) До точки эквивалентности реальный потенциал раствора рассчитывают по уравнению Нернста для сопряженной пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Степени равновесных концентраций под знаком логарифма одинаковы, уравнение приобретает вид (с. 74):

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{\tau}{100 - \tau}$$

Так как  $c_x^0 = c_t$ , то  $\tau = \frac{V_t}{V_x^0} \cdot 100 \%$  (с.12).

$$V_x^0 = 100 \text{ см}^3, \text{ следовательно } \tau = \frac{V_t}{100} \cdot 100 = V_t,$$

$$\text{следовательно } E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{V_t}{100 - V_t}$$

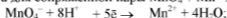
Подставив табличное значение  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$ , получаем окончательное уравнение для расчета потенциала раствора до точки эквивалентности:

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{V_{\tau}}{100 - V_{\tau}}.$$

3) В точке эквивалентности потенциал рассчитывают по уравнению:

$$E = \frac{1 \cdot E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 5 \cdot E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})}{1 + 5}.$$

4) После точки эквивалентности  $E$  рассчитывают по уравнению Нернста для сопряженной пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ :



*титрант*

*продукт*

окисленная форма

восстановленная форма

$$E = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

Степени равновесных концентраций под знаком логарифма одинаковы, уравнение приобретает вид (с.70):

$$E = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{(\tau - 100) \cdot [\text{H}^+]^8}{100}.$$

Так как  $c_x^0 = c_{\tau}$ , то  $\tau = \frac{V_{\tau}}{V_x^0} \cdot 100\%$  (с.12).

Если  $V_x^0 = 100 \text{ см}^3$ , следовательно,  $\tau = \frac{V_{\tau}}{100} \cdot 100 = V_{\tau}$ ,

тогда  $E = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{(V_{\tau} - 100) \cdot [\text{H}^+]^8}{100}$ .

Подставив табличное значение  $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}$  и учитывая, что  $[\text{H}^+] = c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$ , получаем:

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{(V_{\tau} - 100) \cdot 1^8}{100}.$$

Окончательное уравнение для расчета потенциала раствора до точки эквивалентности имеет вид:

$$E = 1,51 + 0,012 \cdot \lg \frac{V_{\tau} - 100}{100}.$$

5) Результаты расчета представлены в табл. 11.

6) Расчет этой кривой титрования носит скорее теоретический характер, так как возможность титрования обеспечена большой разностью стандартных редокс-потенциалов реагентов. Скачок на кривой титрования не зависит от концентраций участников титрования, способ фиксации точки эквивалентности – безиндикаторный. Так как изменение потенциала от начала скачка до точки эквивалентности (при избытке раствора  $\text{FeSO}_4$ ,  $\Delta E = 1,39 \text{ В} - 0,95 \text{ В} = 0,44 \text{ В}$ ) больше, чем от точки эквивалентности до конца скачка (при избытке  $\text{KMnO}_4$ ,  $\Delta E = 1,47 \text{ В} - 1,39 \text{ В} = 0,08 \text{ В}$ ), то для более точного визуального фиксирования точки эквивалентности рекомендуется реверсное титрование (в бюретке – раствор сульфата железа). Однако такое титрование может затруднить фиксирование точки эквивалентности безиндикаторным способом, поэтому реверсная перманганатометрия обычно не применяется.

#### 4.2.3. Расчет реальных потенциалов в растворах окислителей (восстановителей)

Рассмотренные приемы расчета могут быть полезны для определения реальных потенциалов растворов при решении задач, не связанных с построением или анализом кривых титрования.

Пример: *рассчитать реальный потенциал раствора, полученный смешением 25 см<sup>3</sup> 0,030 N раствора I<sub>2</sub> и 27 см<sup>3</sup> 0,016 N раствора тиосульфата натрия (расчет провести с учетом разбавления).*

Сначала надо определить, был ли достигнут при смешивании этих растворов момент эквивалентности. Для этого рассчитано количество эквивалентов реагирующих веществ:

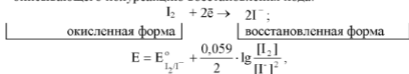
$$n(1/2 \text{ I}_2) = 25 \text{ см}^3 \cdot 0,03 \text{ моль/дм}^3 = 0,75 \text{ ммоль};$$

$$n(1/1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 27 \text{ см}^3 \cdot 0,026 \text{ моль/дм}^3 = 0,70 \text{ ммоль}.$$

Алгоритм расчета кривой титрования раствора сульфата железа раствором перманганата калия по степени оттитрованности

$V_{T_3}$ , см <sup>3</sup>	Уравнение Нернста для расчета в данный момент титрования	E, В
0,01		$E = 0,77 + 0,059 \lg 0,01 / (100 - 0,01) =$ $= 0,77 + 0,059 \lg 0,01 / 99,99 \approx 0,77 + 0,059 \lg 10^{-4} = 0,53$
90	Для всех точек до точки эквивалентности	$E = 0,77 + 0,059 \lg 90 / (100 - 90) =$ $= 0,77 + 0,059 \lg 90 / 10 \approx 0,77 + 0,059 \lg 10 = 0,83$
99	$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{V_T}{100 - V_T}$	$E = 0,77 + 0,059 \lg 99 / (100 - 99) =$ $= 0,77 + 0,059 \lg 99 / 1 \approx 0,77 + 0,059 \lg 10^2 = 0,89$
99,9		$E = 0,77 + 0,059 \lg 99,9 / (100 - 99,9) =$ $= 0,77 + 0,059 \lg 99,9 / 0,1 \approx 0,77 + 0,059 \lg 10^3 = 0,95$
100	$E = \frac{1 \cdot E^{\circ} \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} + 5 \cdot E^{\circ} \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}{1 + 5}$	$E = (1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,51) / (1 + 5) = 1,39$
100,1		$E = 1,51 + 0,012 \lg (100,1 - 100) / 100 =$ $= 1,51 + 0,012 \lg 10^{-3} = 1,47$
101	Для всех точек после точки эквивалентности	$E = 1,51 + 0,012 \lg (101 - 100) / 100 =$ $= 1,51 + 0,012 \lg 10^{-2} = 1,49$
110	$E = 1,51 + 0,012 \cdot \lg \frac{V_T - 100}{100}$	$E = 1,51 + 0,012 \lg (110 - 100) / 100 =$ $= 1,51 + 0,012 \lg 10^{-1} = 1,50$
200		$E = 1,51 + 0,012 \lg (200 - 100) / 100 =$ $= 1,51 + 0,012 \lg 1 = 1,51$

Количество эквивалента тиосульфата натрия в растворе меньше, расчет потенциала проводят по уравнению Нернста, описывающего полуреакцию восстановления иода:



где  $E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,54 \text{ В}$  (табличное значение);

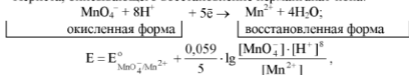
$$[\text{I}_2] = \bar{c}_x = \frac{25 \cdot 0,030 - 27 \cdot 0,026}{25 + 27} = 9,62 \cdot 10^{-4},$$

$$[\text{I}^-] = \bar{c}_{\text{np}} = \frac{27 \cdot 0,026}{25 + 27} \approx 0,0135, \text{ тогда}$$

$$E = E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} = 0,54 + 0,03 \cdot \lg \frac{9,62 \cdot 10^{-4}}{0,0135^2} = 0,56 \text{ В}.$$

*Пример: как изменится реальный потенциал раствора, содержащего равные количества  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{MnSO}_4$ , в присутствии 1 N и 2 N серной кислоты.*

Равновесный потенциал  $E$  рассчитывают по уравнению Нернста, описывающего восстановление перманганат-иона:



где  $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}$  (табличное значение);  $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$ ,

так как их количества в растворе равны.

Тогда в растворе, подкисленном 1 N серной кислотой  $E = 1,51 + 0,012 \cdot \lg 1^8 = 1,52 \text{ В}$ , а в растворе с 2 N –  $E = 1,51 + 0,012 \cdot \lg 2^8 = 1,54 \text{ В}$ .

Следовательно, в присутствии 2 N раствора  $H_2SO_4$  потенциал пары  $MnO_4^- / Mn^{2+}$  выше, чем в присутствии 1 N раствора  $H_2SO_4$  на  $1,54 - 1,52 = 0,02$  В.

#### 4.2.4. Расчет кривых титрования смеси окислителей (восстановителей)

Считается возможным раздельное титрование окислителей (восстановителей), если их стандартные редокс-потенциалы различаются на 0,3 В. Однако визуальное фиксирование нескольких точек эквивалентности в редоксиметрии затруднено и даже при возможности раздельного титрования проводится суммарное определение (общая окисляемость, йодное число, пероксидное число, определение кислот-восстановителей в пересчете на аскорбиновую кислоту и т. п.).

Возможность селективного титрования ионов в смеси оценивается для прогнозирования кривых редоксиметрического титрования с инструментальным фиксированием точки эквивалентности. Расчет кривых титрования смеси не отличается от расчета кривых титрования индивидуальных соединений.

Первым оттитровывается самый сильный окислитель (или восстановитель). Расчет проводится по уравнению Нернста для сопряженной пары титруемого вещества.

Первая точка эквивалентности рассчитывается по общему уравнению для E в точке эквивалентности:

$$E = (n_{x1} \cdot E_{x1}^{\circ} + n_{x2} \cdot E_{x2}^{\circ}) / (n_{x1} + n_{x2}),$$

где  $E_{x1}^{\circ}$  ( $E_{x2}^{\circ}$ ) – стандартный редокс-потенциал вещества, титрующегося первым (вторым);

$n_{x1}$ ,  $n_{x2}$  – количество электронов, участвующих в полуреакции для первого и второго титрующегося вещества.

Вторым оттитровывается более слабый окислитель (или восстановитель). Расчет проводится по уравнению Нернста для сопряженной пары второго титрующегося вещества.

Вторая точка эквивалентности (при условии, что в смеси было два титруемых вещества) рассчитывается по уравнению:

$$E = (n_{x2} \cdot E_{x2}^{\circ} + n_t \cdot E_t^{\circ}) / (n_{x2} + n_t),$$

где  $n_1$  – количество электронов, участвующих в полуреакции для второго титруемого вещества и титранта.

Если же титруемых веществ больше двух, то расчет проводится по уравнению:

$$E = (n_{12} \cdot E_{12}^{\circ} + n_{13} \cdot E_{13}^{\circ}) / (n_{12} + n_{13}),$$

далее по уравнению Нернста для сопряженной пары третьего титруемого вещества.

После того как оттитрованы все титруемые вещества, расчет точек кривой титрования проводится по уравнению Нернста для титранта.

### ЗАДАНИЯ

Рассчитать, построить и проанализировать кривую редоксиметрического титрования. Номер варианта получают у преподавателя. Концентрации титруемого вещества и титранта равны 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

№ варианта	Титруемое вещество	Продукт титруемого вещества	Титрант	Продукт титранта
1	FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup>	KMnO <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup>
2	KMnO <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup>	SnCl <sub>2</sub>	Sn <sup>4+</sup>
3	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	KMnO <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup>
4	KBrO <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup>
5	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	I <sub>2</sub>	Γ
6	FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr <sup>3+</sup>
7	HNO <sub>2</sub>	NO <sup>2+</sup>	KMnO <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup>
8	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ce <sup>3+</sup>
9	FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup>	NH <sub>4</sub> VO <sub>2</sub>	VO <sup>2+</sup>
10	SnCl <sub>2</sub>	Sn <sup>4+</sup>	I <sub>2</sub>	Γ
11	FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup>	KClO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
12	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu <sup>2+</sup>	KMnO <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup>

### Алгоритм выполнения

1. Запишите уравнение реакции, расставив стехиометрические коэффициенты в уравнении методом полуреакций.
2. Запишите уравнения Нернста для расчета кривой титрования:
  - а) до точки эквивалентности;
  - б) в точке эквивалентности;
  - в) после точки эквивалентности.
3. По закону эквивалентов рассчитайте объем титранта, соответствующий моменту эквивалентности (степень оттитрованности  $\tau = 100\%$ ), если объем титруемого раствора  $100,0 \text{ см}^3$ .
4. Выберите расчетные точки кривой титрования.
5. Для каждой точки рассчитайте равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм вещества, указанного в расчетной формуле уравнения Нернста для данной точки и  $E$  раствора.
6. Постройте кривую титрования.
7. Проведите анализ кривой титрования.

## 5. КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

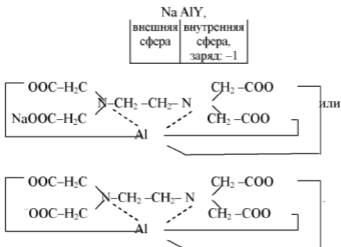
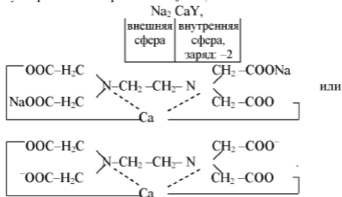
**Комплексометрия (комплексиметрия)** – наиболее широко применяемый в аналитической практике метод, основанный на образовании между ионами металла (определяемым веществом) и лигандом комплексного соединения (титрантом). К комплексометрическим методам анализа относятся меркуриметрия, фторидометрия, цианидометрия.

Лиганд ( $Y$ ,  $L$ ) – комплексообразующая часть молекулы титранта. В отличие от других соединений комплексное соединение образуется не только за счет возникновения валентных связей, но и из-за образования координационных (донорно-акцепторных) связей между комплексообразователем и металлами со свободными  $p$ ,  $d$  и  $f$ -подуровнями. К ним относятся все металлы, кроме щелочных.

Донорно-акцепторные связи не очень прочны. Вследствие этого в растворе происходит частичная диссоциация образовавшегося комплекса. Устанавливается равновесие:



где MeY – внутренняя (внутрикоординационная) сфера комплекса может быть заряженной ( $n^+ \neq m^-$ ) или нейтральной ( $n^+ = m^-$ ). В методе комплексонометрии квадратные скобки употреблять не принято:  $Na_2CaY$ ,  $NaAlY$ .



Так как реакция обратима, то ее термодинамические константы характеризуют:

– образование комплекса (прямая реакция)– константа устойчивости ( $\beta$ );

– диссоциацию комплекса (обратная реакция)– константой нестойкости  $K_{\text{нест}}$ .

Значения констант обратно пропорциональны  $= \frac{1}{K_{\text{нест}}}$  и определяют прочность комплексов.

*Титрант комплексонометрии:* стандартизированный раствор комплексона III (другие названия – двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, этилендиаминатetraацетата натрия, ЭДТА,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ).

*Стандартное вещество комплексонометрии:*  $\text{MgSO}_4$ . При обратном титровании может применяться в качестве титранта (реверсная комплексонометрия).

*Вещества, взаимодействующие с комплексонами III:* катионы металлов +1 ÷ +4 (кроме щелочных).

Однако не все реакции взаимодействия комплексона III с  $\text{Me}^{n+}$  отвечают требованиям, предъявляемым к титриметрическим реакциям (с. 10). Применение различных способов титрования расширяет возможности комплексонометрии.

**Прямое титрование** позволяет определять катионы металлов-комплексообразователей, реакции которых с ЭДТА протекают быстро и для них можно подобрать индикатор. К таким катионам относятся  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и др. – около 30 катионов.

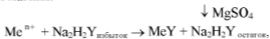
**Обратное титрование** (с. 14) применяется:

– если реакция с ЭДТА протекает медленно ( $\text{Cr}^{3+}$ );

– при определении катионов в нерастворимых осадках ( $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  в  $\text{PbSO}_4$ );

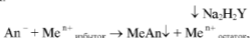
– если не существует подходящего индикатора ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ).

Схема анализа: известное избыточное количество ЭДТА прибавляется к анализируемому раствору, смесь нагревается для ускорения и полноты реакции, остаток ЭДТА оттитровывается сульфатом магния:



**Косвенное титрование** (так называется в комплексонометрии вид обратного титрования, когда оттитровывается избыток вспомогательного вещества) применяется для определения анионов.

Схема анализа: к анализируемому раствору прибавляют известное избыточное количество осадителя (раствор иона металла, образующего с определяемым анионом осадок), фильтруют, в фильтрате оттитровывают остаток иона металла раствором комплексона III:



Таким способом определяют  $\text{SO}_4^{2-}$  (осаждают раствором  $\text{Ba}^{2+}$  в виде  $\text{BaSO}_4$ );  $\text{PO}_4^{3-}$  (осаждают раствором  $\text{Mg}^{2+}$  в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_3$ ) и др.

*Свойство раствора, изменяющееся при титровании:* концентрация ионов металла, характеризуемая расчетной функцией Концентрации титруемого вещества и титранта равны 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

$$p\text{Me} = -\lg c_{\text{Me}^{n+}}$$

*Условия протекания комплексонометрических реакций.* Реакция образования комплексонов сопровождается выделением протонов:



Однако большинство комплексонов неустойчивы в кислой среде. Если  $\lg\beta < 10$ , то комплексонат существует только в основной среде, при  $10 < \lg\beta < 20$  определение можно проводить в нейтральной и основной средах, комплексонаты, у которых  $\lg\beta > 20$  устойчивы в любой среде. Для связывания выделяющихся при титровании ионов водорода и увеличения прочности комплексонов определения проводят в присутствии буферных растворов.

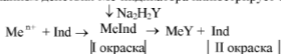
! Выбор буферного раствора при комплексонометрическом титровании определяется применяемым индикатором, образующим с определяемым соединением еще более неустойчивый комплекс.

## 5.1. ВЫБОР ИНДИКАТОРА

Кривые титрования строятся реже, чем в протолитометрии, потому что выбор металл-индикаторов (Me-индикатор), применяемых в комплексонометрии, осуществляется по его способности к комплексообразованию с ионом определяемого металла.

Me-индикатор – органическое соединение, способное образовывать с ионами определяемого металла комплекс, менее устойчивый, чем комплексопат этого металла. Комплекс металла с Me-индикатором и свободная форма Me-индикатора по разному окрашены.

Механизм действия Me-индикатора иллюстрирует схема:



Для эриохромового черного Т окраска комплекса с металлом (I) сиреневая, окраска свободной формы индикатора (II) голубая.

Так как комплекс Me – Me-индикатора менее прочный, чем комплексопат, то он существует в более узком интервале pH. Буферный раствор выбирают исходя из устойчивости этого комплекса. В справочниках вместе с рекомендуемым для определения данного иона индикатором всегда указывается оптимальный для работы интервал pH, на основании которого и выбирают буферные растворы. Один и тот же индикатор при различных значениях pH может применяться при титровании различных ионов. Так, с ксиленовым оранжевым в присутствии аммонийного буферного раствора (pH = 9 – 10) титруют ионы магния, а в сильно кислой среде (pH = 1 – 2) – ионы железа.

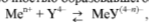
## 5.2. АЛГОРИТМ ПОСТРОЕНИЯ КРИВЫХ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Оценку возможности проведения титрования при выбранных условиях осуществляют по кривым титрования, строящимся в соответствии с общим алгоритмом расчета кривых титрования с учетом особенностей метода.

1. Расчетная характеристика, связанная с изменяющимся свойством раствора –  $pMe$ .

**До точки эквивалентности** концентрацию  $Me^{n+}$ , определяемую остатком титруемого вещества, рассчитывают по закону эквивалентов и находят ее отрицательный логарифм.

**В точке эквивалентности** все ионы металла связаны и их содержание в растворе определяется диссоциацией комплексоната, определяемой прочностью образовавшегося комплексоната:



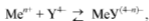
$$\beta = \frac{[MeY^{(4-n)-}]}{[Me^{n+}] \cdot [Y^{4-}]},$$

где  $[MeY^{(4-n)-}]$  – концентрация образовавшегося комплексоната.

В точке эквивалентности диссоциация комплексоната протекает в стехиометрических количествах:  $[Me^{n+}] = [Y^{4-}]$ ,

$$\beta = \frac{[MeY^{(4-n)-}]}{[Me^{n+}]^2} \Rightarrow [Me^{n+}] = \sqrt{\frac{[MeY^{(4-n)-}]}{\beta}} = \sqrt{\frac{c_{\text{тп}}}{\beta}}.$$

**После точки эквивалентности** все ионы металла оттитрованы, и их содержание в растворе определяется диссоциацией комплексоната, определяемой прочностью образовавшегося комплексоната:



$$\beta = \frac{[MeY^{(4-n)-}]}{[Me^{n+}] \cdot [Y^{4-}]},$$

где  $[Y^{4-}]$  – равновесная концентрация титранта в растворе.

В присутствии избытка титранта концентрацию ионов металла в растворе рассчитывают как:

$$[Me^{n+}] = \frac{[MeY^{(4-n)-}]}{[Y^{4-}]} = \frac{c_{\text{тп}}}{c_{\text{т}}}.$$

2. Расчет равновесных концентраций, необходимых для вычисления  $pMe$  в данный момент титрования можно проводить двумя способами: без учета (п. 2.1.1) или с учетом (п. 2.1.2) разбавления раствора в ходе добавления титранта.

3. По полученным данным строят кривую титрования в координатах  $pMe=f(V_{\text{т}})$  или  $pMe=f(\tau, \%)$ .

4. На кривой титрования выделяется скачок, Т.Э.

5. Проводится анализ кривой титрования:

- по величине скачка определяют возможность проведения титрования – для визуального фиксирования точки эквивалентности скачок  $pMe$  должен быть более 2 единиц, иначе изменение окраски индикатора будет нечетким;
- определяют способ титрования – прямое или реверсное – выбирая в качестве титранта раствор, добавление которого приводит к более резкому изменению  $pMe$ ;
- прогнозируют возможные изменения параметров титрования (если скачек выражен нечетко или менее 2 единиц, то изменив параметры титрования, можно обеспечить выбранную точность фиксирования точки эквивалентности).

*Параметры, влияющие на величину скачка кривой титрования (при заданной степени точности).*

1. **Природа реагирующих веществ** – способность титруемого иона к комплексообразованию, описывается  $\beta$ . Чем больше значение  $\beta$ , тем больше скачок. Этот параметр титрования можно изменить, варьируя температуру или природу растворителя. Однако на практике обычно применяют другой способ титрования (с. 89).
2. **Концентрация реагирующих веществ**: чем больше концентрация реагирующих веществ, тем больше скачок.
3. **Температура**: изменение температуры влияет на величину  $\beta$  и, как следствие, на скачок.
4. **pH**: варьирование pH не рекомендуется, так как природу буферной смеси выбирают в соответствии с оптимальными условиями для перегруппировки индикатора.

При инструментальном фиксировании точки эквивалентности изменение pH допустимо с учетом устойчивости комплексонатов. Увеличение основности титруемого раствора приводит к повышению прочности образующихся комплексонатов, скачок увеличивается.

5. **Природа растворителя**: изменение растворителя приводит к изменению константы устойчивости комплексоната.

### 5.3. ПРИМЕР РАСЧЕТА И АНАЛИЗА КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ $MgSO_4$

Рассчитать кривую титрования  $\text{MgSO}_4$  ( $c_x^\circ = 0,1 \text{ N}$ ;  $V_x^\circ = 100,0 \text{ см}^3$ ) раствором комплексона III ( $c_T = 0,1 \text{ N}$ ). Титрование проводится в присутствии аммонийного буферного раствора,  $\beta = 10^9$ .

Так как молярные концентрации эквивалента титранта и титруемого вещества равны, то точка эквивалентности будет достигнута при  $V_T = 100,0 \text{ см}^3$ . Расчетные точки кривой титрования составляют 0, 90,0, 99,0, 99,9, 100,0, 100,1, 101,0, 110,0 и 200,0  $\text{см}^3$  добавленного титранта. При титровании в растворе будет изменяться концентрация иона  $\text{Mg}^{2+}$ , значит координаты кривой титрования  $\text{pMg} = f(V_T)$  или  $\text{pMg} = f(\tau, \%)$ .

Расчет можно проводить двумя способами:

- примерным (без учета разбавления раствора) – табл. 12.
- точным (с учетом разбавления раствора в ходе добавления титранта) – табл. 13.

Алгоритм расчета кривой титрования раствора  $MgSO_4$  раствором комплексона III без учета разбавления

$V', \text{cm}^3$	Уравнение расчета $[Mg^{2+}]$ , отвечающее моменту титрования	Расчет равновесных концентраций $[Mg^{2+}]$ , моль/дм <sup>3</sup>	pMg
1	2	3	4
0		$[Mg^{2+}] = \bar{c}_x = c_0 = 0,1$	$pMg = -\lg 10^{-1} = 1$
90,0	Для всех точек до точки эквивалентности $[Mg^{2+}] = \bar{c}_x$	$[Mg^{2+}] = \bar{c}_x = \frac{10,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-2}$	$pMg = -\lg 10^{-2} = 2$
99,0		$[Mg^{2+}] = \bar{c}_x = \frac{1,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-3}$	$pMg = -\lg 10^{-3} = 3$
99,9		$[Mg^{2+}] = \bar{c}_x = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-4}$	$pMg = -\lg 10^{-4} = 4$
100,0	$[Mg^{2+}] = \sqrt{\frac{\bar{c}_{\text{ср}}}{K_{\text{ср}}}}$	$\bar{c}_{\text{ср}} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-1}$ ; $[Mg^{2+}] = \sqrt{10^{-9} \cdot 0,1} = 10^{-5}$	$pMg = -\lg 10^{-5} = 5$

1	2	3	4
100,1	<p>Для всех точек после точки эквивалентности</p> $[Mg^{2+}] = \frac{c_{sp}}{c_T}$	$\bar{c}_T = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-4}; c_{sp} = 10^{-1};$ $[Mg^{2+}] = \frac{10^{-1}}{10^9 \cdot 10^{-4}} = 10^{-6}$	$pMg = -\lg 10^{-6} = 6$
101,0		$\bar{c}_T = \frac{1,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-3}; c_{sp} = 10^{-1}$ $[Mg^{2+}] = \frac{10^{-1}}{10^9 \cdot 10^{-3}} = 10^{-7}$	$pMg = -\lg 10^{-7} = 7$
110,0		$\bar{c}_T = \frac{10,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-2}; c_{sp} = 10^{-1}$ $[Mg^{2+}] = \frac{10^{-1}}{10^9 \cdot 10^{-2}} = 10^{-8}$	$pMg = -\lg 10^{-8} = 8$
200,0		$\bar{c}_T = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0} = 10^{-1}; c_{sp} = 10^{-1}$ $[Mg^{2+}] = \frac{10^{-1}}{10^9 \cdot 10^{-1}} = 10^{-9}$	$pMg = -\lg 10^{-9} = 9$

Алгоритм расчета кривой титрования раствора  $MgSO_4$  раствором комплексона III с учетом разбавления

1	2	3	4
$V, \text{см}^3$	Уравнение расчета $[Mg^{2+}]$ , отвечающее моменту титрования	Расчет равновесных концентраций $[Mg^{2+}]$ , моль/дм <sup>3</sup>	pMg
0		$[Mg^{2+}] = c_x = c_c^0 = 0,1$	$pMg = -\lg 10^{-1} = 1$
90,0	Для всех точек до точки эквивалентности $[Mg^{2+}] = c_x$	$[Mg^{2+}] = c_x = \frac{100,0 \cdot 0,1 - 90,0 \cdot 0,1}{100,0 + 90,0} = 5,3 \cdot 10^{-3}$	$pMg = -\lg 5,3 \cdot 10^{-3} = 2,28$
99,0		$[Mg^{2+}] = c_x = \frac{100,0 \cdot 0,1 - 99,0 \cdot 0,1}{100,0 + 99,0} = 5,0 \cdot 10^{-4}$	$pMg = -\lg 5,0 \cdot 10^{-4} = 3,30$
99,9		$[Mg^{2+}] = c_x = \frac{100,0 \cdot 0,1 - 99,9 \cdot 0,1}{100 + 99,9} = 5,0 \cdot 10^{-5}$	$pMg = -\lg 5,0 \cdot 10^{-5} = 4,30$
100,0	$[Mg^{2+}] = \sqrt{\frac{c_{np}}{K_{np}}}$	$c_{np} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 100,0} \approx 0,0500$ ; $[Mg^{2+}] = \sqrt{10^{-9} \cdot 0,0500} = 7,0 \cdot 10^{-6}$	$pMg = -\lg 7,0 \cdot 10^{-6} = 5,15$

1	2	3	4
100,1	<p>Для всех точек после точки эквивалентности</p> $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{c_{\text{сп}}}{c_{\text{T}}}$	$\bar{c}_{\text{T}} = \frac{100,1 \cdot 0,1 - 100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 100,1} = 5,0 \cdot 10^{-5};$ $\bar{c}_{\text{sp}} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 100,1} \approx 0,500; [\text{Mg}^{2+}] = \frac{0,05}{10^9 \cdot 5 \cdot 10^{-5}} = 10^{-6}$	$\text{pMg} = -\lg 10^{-6} = 6$
101,0		$\bar{c}_{\text{T}} = \frac{101,0 \cdot 0,1 - 100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 101,0} = 5,00 \cdot 10^{-4};$ $\bar{c}_{\text{sp}} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 101,0} \approx 0,0498; [\text{Mg}^{2+}] = \frac{0,0498}{10^9 \cdot 5,00 \cdot 10^{-4}} = 10^{-7}$	$\text{pMg} = -\lg 10^{-7} = 7$
110,0		$\bar{c}_{\text{T}} = \frac{110,0 \cdot 0,1 - 100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 110,0} = 4,76 \cdot 10^{-3};$ $\bar{c}_{\text{sp}} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 110,0} \approx 0,0476; [\text{Mg}^{2+}] = \frac{0,0476}{10^{-9} \cdot 4,76 \cdot 10^{-3}} = 10^{-8}$	$\text{pMg} = -\lg 10^{-8} = 8$
200,0		$\bar{c}_{\text{T}} = \frac{200,0 \cdot 0,1 - 100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 200,0} = 3,33 \cdot 10^{-2};$ $\bar{c}_{\text{sp}} = \frac{100,0 \cdot 0,1}{100,0 + 200,0} \approx 0,0333; [\text{Mg}^{2+}] = \frac{0,0333}{10^9 \cdot 3,33 \cdot 10^{-2}} = 10^{-9}$	$\text{pMg} = -\lg 10^{-9} = 9$

По полученным данным строят кривую титрования (рис. 11).

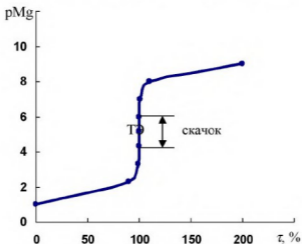


Рис. 11. Кривая титрования раствора сульфата магния раствором комплексона III

При заданных условиях комплексометрическое титрование сульфата магния затруднено, хотя и возможно (скачок на кривой титрования составляет 2 единицы – табл. 112, а при более точном расчете 1,7 единиц – табл. 13), что может привести к уменьшению точности титрования. Однако эта реакция в комплексометрии связана со стандартизацией комплексона III, и увеличение концентраций в аналитической практике недопустимо. Для решения проблемы рекомендуется проводить титрование *медленно*, чтобы зафиксировать точку эквивалентности с заданной точностью. Так как кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, то и реверсное, и прямое титрование одинаково эффективны.

#### ЗАДАНИЯ

Рассчитать, построить и проанализировать кривую ком-

плексометрического титрования. Номер варианта получают у преподавателя.

№ варианта	Титруемое вещество	Концентрации реагентов, моль/дм <sup>3</sup>		Константа устойчивости комплексоната lg β
		Титруемое вещество	Титрант	
1	Ba <sup>2+</sup>	0,10	0,20	7,8
2	Zr <sup>4+</sup>	0,01	0,02	29,5
3	Al <sup>3+</sup>	0,01	0,01	16,5
4	Mg <sup>2+</sup>	0,10	0,10	9,1
5	Pu <sup>3+</sup>	0,20	0,20	26,1
6	Sn <sup>2+</sup>	0,20	0,10	18,3
7	Ca <sup>2+</sup>	0,15	0,15	10,6
8	Th <sup>4+</sup>	0,10	0,10	25,3
9	Ni <sup>2+</sup>	0,25	0,25	18,6
10	Fe <sup>2+</sup>	0,10	0,20	14,2
11	Bi <sup>3+</sup>	0,01	0,02	27,4
12	Zn <sup>2+</sup>	0,01	0,01	16,3
13	Cu <sup>2+</sup>	0,10	0,10	18,8
14	Mn <sup>3+</sup>	0,20	0,20	24,9
15	Fe <sup>3+</sup>	0,20	0,10	24,2

### Алгоритм выполнения

1. Запишите уравнение реакции.
2. Выберите условия проведения реакции (ответ обоснуйте).
2. По закону эквивалентов рассчитайте объем комплексона III, необходимый для титрования 100,0 см<sup>3</sup> титруемого раствора.
3. Запишите уравнения для расчета рМе кривой титрования:
  - а) до точки эквивалентности;
  - б) в точке эквивалентности;
  - в) после точки эквивалентности.
4. Выберите расчетные точки кривой титрования.
5. Для каждой точки рассчитайте равновесные концентрации иона металла и рМе.
6. Постройте кривую титрования.
7. Проведите анализ кривой титрования.

## 6. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (СЕДИМЕТРИЯ)

**Седиметрия** – группа методов титрования, основанных на реакциях осаждения:



Однако это уравнение не совсем точно описывает происходящие процессы. На самом деле даже при полном осаждении над осадком всегда остается насыщенный раствор этого соединения – устанавливается гетерогенное (между двумя фазами) равновесие осадок  $\Leftrightarrow$  насыщенный раствор:



насыщенный раствор

описываемое термодинамической константой, называемой константой растворимости  $K_s$  (произведением растворимости ПР):

$$K_s = ПР = [Kt^{n+}]^a \cdot [An^{m-}]^b.$$

При осадительном титровании в растворе меняются равновесные концентрации ионов, образующих осадок. Следовательно, *свойства раствора, изменяющиеся при титровании:*

$$pKt = -\lg[Kt^{n+}]; pAn = -\lg[An^{m-}].$$

Методы осадительного титрования классифицируются несколькими способами:

- по природе титранта (аргентометрия, роданометрия);
- по природе индикатора (именные методы – Мора, Фаянса, Фольгарда.)

Кривые титрования седиметрии строятся реже, чем в протолитометрии, потому что в каждом методе осадительного титрования применяется особый индикатор и условия титрования.

На практике наибольшее распространение получили два метода осадительного титрования. Это входящие в ГОСТы метод Мора и метод Фольгарда. Метод Мора в анализе пищевых продуктов является арбитражным (метод, результаты которого признаются наиболее правильными и достоверными).

## 6.1. МЕТОД МОРА

Метод Мора относится к аргентометрии и основан на образовании ионами серебра с галогенидами осадков и фиксированием точки эквивалентности с помощью осадительного индикатора  $K_2CrO_4$ .

*Определяемые вещества:* хлориды или бромиды (определять иодиды и роданиды этим методом нельзя, так как адсорбция выпавшими осадками ионов серебра сильно искажает результаты).

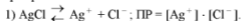
*Титрант:* стандартизированный раствор нитрата серебра  $AgNO_3$ .

*Стандартный раствор:* раствор хлорида натрия.

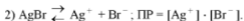
Для фиксирования точки эквивалентности применяется осадительный индикатор  $K_2CrO_4$ , образующий с ионами серебра красный осадок  $Ag_2CrO_4$ , который выпадает после полного осаждения определяемых ионов  $Cl^-$  или  $Br^-$ .

Это объясняется различием величин растворимости галогенидов и хромата серебра. Осадки начинают выпадать, если превышена его константа растворимости (произведение растворимости).

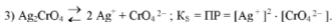
Рассмотрим титрование смеси 0,1 N раствора хлорида (бромид) и 0,01 N раствора хромата калия.



Так как  $\text{ПР}(AgCl) = 10^{-10}$ , то концентрация ионов серебра в растворе, необходимая для начала выпадения осадка  $AgCl$  составляет  $[Ag^+] = \frac{\text{ПР}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9}$ .



Так как  $\text{ПР}(AgBr) = 10^{-13}$ , то концентрация ионов серебра в растворе, необходимая для начала выпадения осадка  $AgBr$  составляет  $[Ag^+] = \frac{\text{ПР}}{[Br^-]} = \frac{10^{-13}}{10^{-1}} = 10^{-12}$ .



$\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-12}$  и концентрация ионов серебра в растворе, необходимая для начала выпадения осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , составляет  $[\text{Ag}^+] =$   
**= Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.**  $= \sqrt{\frac{10^{-12}}{10^{-2}}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ .

Следовательно, сначала в титруемом растворе будут выпадать бромид и хлорид серебра, а потом хромат серебра. При этом в данных условиях (концентрация раствора индикатора равна 0,01N) выпадение  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  начнется при достижении концентрации ионов серебра, соответствующей точке эквивалентности при argentометрическом титровании хлоридов (табл. 13).

В момент эквивалентности поверх белого осадка хлорида (бромид) серебра выпадает красный осадок хромата серебра. Однако постоянное перемешивание при титровании превращает титруемый раствор в суспензию, а присутствие в титруемом растворе до точки эквивалентности желтого раствора хромата калия окрашивает выпадающий белый осадок в желтый цвет. Следовательно, фиксирование точки эквивалентности в методе Мора происходит по переходу желтой суспензии в красновато-бурую.

Метод Мора не применим при титровании в кислой среде, так как хромат серебра растворим в кислотах и в их присутствии не выпадает.

Мешающее влияние на результаты титрования по методу Мора оказывает присутствие в титруемом растворе катионов, взаимодействующих с  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и др.) и анионов, образующих осадки с  $\text{Ag}^+$  ( $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{AsO}_4^{3-}$ ;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и др.).

## 6.2. МЕТОД ФОЛЬГАРДА

Метод Фольгарда относится к роданометрии и основан на образовании ионами серебра с роданид-ионами осадка.

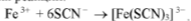
*Определяемые вещества:*

- прямым титрованием в этом методе определяют только ионы серебра,
- обратным титрованием определяют анионы, осаждаемые ионами серебра (хлориды, бромиды, иодиды, роданиды и др.).

*Титрант* : стандартизированный раствор роданида аммония ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) или роданида калия ( $\text{KSCN}$ ).

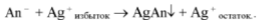
В качестве индикатора используется специфический индикатор (с. 71) – раствор соли железа (III), например железо-аммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

**Прямое определение  $\text{Ag}^+$ .** При добавлении роданида к раствору, содержащему  $\text{Ag}^+$ , образуется белый осадок  $\text{AgSCN}$ . Пока не достигнут момент эквивалентности концентрация ионов  $\text{SCN}^-$  в растворе (насыщенный раствор над осадком  $\text{AgSCN}$ ) слишком мала для образования комплекса с  $\text{Fe}^{3+}$ . После точки эквивалентности одна избыточная капля роданида создает достаточную концентрацию для протекания реакции:



приводящей к окрашиванию раствора в красный цвет.

**Обратное определение  $\text{An}^-$ .** К раствору определяемого аниона добавляют известное избыточное количество раствора нитрата серебра (определенный объем раствора с известной концентрацией). Часть ионов серебра, эквивалентная количеству присутствующим в растворе анионам, расходуется на выпадение осадка соли серебра  $\text{AgAn}$ , остальные ионы  $\text{Ag}^+$  остаются в растворе:



Для определения количества оставшихся в растворе ионов  $\text{Ag}^+$  проводят титрование роданидом калия в присутствии железо-аммонийных квасцов (см. прямое определение  $\text{Ag}^+$ ).

Количество определяемых анионов в титруемом растворе рассчитывают по формуле обратного титрования:

$$n_{1/\text{An}^-}^0 = n_{1/\text{Ag}^+_{\text{избыток}}} - n_{1/\text{SCN}^-}$$

### 6.3. МЕТОД ФАЯНСА

Метод Фаянса относится к аргентометрии и основан на образовании галогенидами с ионами серебра осадков с фиксированием точки эквивалентности с помощью адсорбционных индикаторов.

*Титрант:* стандартизированный раствор нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ )

Применяются адсорбционные индикаторы – это слабые органические кислоты, при диссоциации образующие окрашенные анионы.

Образующиеся при титровании осадки сорбируют на себя избыточные ионы реагентов, получая дополнительный заряд.

Так, при аргентометрическом определении хлоридов выпадает осадок  $\text{AgCl}$ . До момента эквивалентности образующийся осадок будет сорбировать неоттитрованные ионы  $\text{Cl}^-$ , приобретая при этом отрицательный заряд:  $\text{AgCl} \dots \text{Cl}^-$ , отталкивая окрашенные анионы индикатора.

После момента эквивалентности в растворе появляются избыточные ионы  $\text{Ag}^+$ , которые сорбируясь на выпавшем осадке хлорида серебра, придают ему положительный заряд  $\text{AgCl} \dots \text{Ag}^+$ , способствуя сорбции на поверхности осадка анионов индикатора  $\text{AgCl} \dots \text{Ag}^+ \dots \text{Ind}^-$ . Поверхность осадка окрашивается.

Для определения хлоридов применяют индикаторы флуоресцеин ( $\text{pH} = 7 - 10$ ) и дихлорфлуоресцеин ( $\text{pH} = 4 - 12$ ); бромидов, иодидов, роданидов – озин ( $\text{pH} = 2 - 12$ ).

### 6.4. АЛГОРИТМ ПОСТРОЕНИЯ КРИВЫХ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Оценка возможности проведения и правильности выбранных условий титрования осуществляется по кривым титрования, строящимся в соответствии с общим алгоритмом расчета кривых титрования с учетом особенностей метода:

- 1) Кривая осадительного титрования имеет две оси ординат  $\text{pKt}(\text{pAn}) = f(V_T)$  или  $\text{pKt}(\text{pAn}) = f(\tau, \%)$ ,

и, следовательно, на одном графике изображают две кривые титрования – они симметричны и пересекаются в точке эквивалентности.

2) Обычно при осадительном титровании образуются соли состава  $Kt_1An_1$ .

Если при образовании осадка анион  $An^-$  находится в титруемом растворе (например  $Cl^-$ ), а катион  $Kt^+$  содержится в титранте (например  $Ag^+$ ), то до точки эквивалентности в титруемом растворе содержатся только ионы аниона с равновесной концентрацией  $[An^-]$ , рассчитываемой по закону эквивалентов. Добавленный в качестве титранта катион сразу расходуется на образование осадка и его содержание в растворе определяется составом насыщенного раствора над осадком (гетерогенным равновесием осадок – насыщенный раствор), следовательно,  $[Kt^+] = ПР / [An^-]$ .

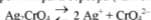
В точке эквивалентности анион полностью оттитрован, избыток катиона еще не достигнут, поэтому равновесие осадок – насыщенный раствор не смещено, реакция протекает в стехиометрических количествах. Так как 1 молекула осадка распадается на 1  $Kt^+$  и 1  $An^-$ , то их концентрации в растворе равны.

$$ПР = [Kt^+] \cdot [An^-] = [Kt^+] \cdot [Kt^+] = [An^-] \cdot [An^-],$$

$$[Kt^+] = [An^-] = \sqrt{ПР}.$$

После точки эквивалентности  $[Kt^+]$  рассчитывают по закону эквивалентов. Анион полностью оттитрован и его содержание в растворе определяется гетерогенным равновесием осадок – насыщенный раствор, следовательно,  $[An^-] = ПР / [Kt^+]$ .

Расчет усложняется, если заряд одного из ионов составляет +2 (–2) и более. Так, например, при титровании раствора хромата калия (анион  $CrO_4^{2-}$ ) раствором нитрата серебра (катион  $Ag^+$ ).



$$K_s = ПР = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$$

до точки эквивалентности  $[Ag^+] = \sqrt{\frac{ПР}{[CrO_4^{2-}]}}$

в точке эквивалентности  $2[Ag^+] = [CrO_4^{2-}] = \sqrt[3]{ПР}$

в точке эквивалентности  $[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{\text{ПР}}{[\text{Ag}^+]^2}$

3) Рассчитывают равновесные концентрации  $[\text{Kt}^+]$  и  $[\text{An}^-]$ .  
Расчет можно проводить двумя способами:

- примерным (без учета разбавления раствора) – п. 2.1.1.
- точным (с учетом разбавления раствора в ходе добавления титранта) – п. 2.1.2.

4) По полученным данным строят кривые титрования в координатах  $\text{pKt} (\text{pAn}) = f(V_t)$  или  $\text{pKt} (\text{pAn}) = f(\tau, \%)$ .

5) На кривой титрования выделяется скачок, ТЭ.

6) Проводится анализ кривой титрования:

– по величине скачка определяют возможность проведения титрования – для фиксирования точки эквивалентности скачок должен быть больше 2 единиц;

– прогнозируют возможные изменения параметров титрования (если скачек меньше 2 единиц, то изменив параметры титрования, можно обеспечить выбранную точность).

*Параметры, влияющие на величину скачка кривой титрования (заданной степени точности).*

1. **Природа реагирующих веществ:** чем меньше растворимость осаждаемого соединения (меньше ПР), тем больше скачок.
2. **Концентрация реагирующих веществ:** чем больше исходные концентрации титранта и титруемого вещества, тем больше скачок.
3. **Температура:** с понижением температуры величина скачка увеличивается.
4. **pH:** в некоторых случаях влияет на величину ПР и, как следствие, изменяет величину скачка.
5. **Природа растворителя** также изменяет величину ПР.

## 6.5. ПРИМЕР РАСЧЕТ КРИВОЙ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Рассчитать кривую титрования  $\text{NaCl}$  ( $c_x^0 = 0,1 \text{ N}$ ;  $V_x^0 = 10,0 \text{ cm}^3$ ) раствором  $\text{AgNO}_3$  ( $c_t = 0,1 \text{ N}$ );  $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 10^{-10}$ .

Так как молярные концентрации эквивалента титранта и

тируемого вещества равны, то точка эквивалентности будет достигнута при  $V_T = 10 \text{ см}^3$ . Расчетные точки кривой титрования в этом случае составляют 0, 9,00, 9,90, 9,99, 10,00, 10,01, 10,10, 11,00 и 20,00  $\text{см}^3$  добавленного титранта.

При титровании в растворе будут изменяться концентрации  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , следовательно, координаты кривой титрования будут  $p\text{Ag} (p\text{Cl}) = f(V_T)$  или  $p\text{Ag} (p\text{Cl}) = f(\tau, \%)$ .

Расчет можно проводить двумя способами:

- примерным (без учета разбавления раствора) – табл. 14.
- точным (с учетом разбавления раствора в ходе добавления титранта) – табл. 15.

Таблица 14

**Расчет без учета разбавления  
(без учета объема добавленного титранта)**

$V_T, \text{см}^3$	Состав раствора	$[\text{Cl}^-] = \bar{c}_x$	$[\text{Ag}^+] = \bar{c}_T$	pCl	pAg
0	100 $\text{см}^3$ 0,1 N р-ра NaCl + насыщенный раствор AgCl	0,1	$10^{-10}/0,1 = 10^{-9}$	1	9
9,00	Остаток р-ра NaCl (1 $\text{см}^3$ 0,1 N) + насыщенный раствор AgCl	$\frac{100 \cdot 0,1}{1000} = 10^{-2}$	$10^{-10}/10^{-2} = 10^{-8}$	2	8
9,90	Остаток р-ра NaCl (0,1 $\text{см}^3$ 0,1 N) + насыщенный раствор AgCl	$\frac{0,10 \cdot 0,1}{10,00} = 10^{-3}$	$10^{-10}/10^{-3} = 10^{-7}$	3	7
9,99	Остаток р-ра NaCl (0,01 $\text{см}^3$ 0,1 N) + насыщенный раствор AgCl	$\frac{0,01 \cdot 0,1}{10,00} = 10^{-4}$	$10^{-10}/10^{-4} = 10^{-6}$	4	6
10,00	Насыщенный раствор AgCl	$\sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$	$\sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$	5	5
10,01	Избыток р-ра $\text{AgNO}_3$ (0,01 $\text{см}^3$ 0,1N) + насыщенный раствор AgCl	$10^{-10}/10^{-4} = 10^{-6}$	$\frac{0,01 \cdot 0,1}{10,00} = 10^{-4}$	6	4

10,10	Избыток р-ра $\text{AgNO}_3$ ( $0,1 \text{ см}^3$ $0,1\text{N}$ ) + насыщенный раствор $\text{AgCl}$	$10^{-10}/10^{-3} = 10^{-7}$	$\frac{0,1 \cdot 0,1}{10,00} = 10^{-3}$	7	3
11,00	Избыток р-ра $\text{AgNO}_3$ ( $1 \text{ см}^3$ $0,1\text{N}$ ) + насыщенный раствор $\text{AgCl}$	$10^{-10}/10^{-2} = 10^{-8}$	$\frac{100 \cdot 0,1}{1000} = 10^{-2}$	8	2
20,00	Избыток р-ра $\text{AgNO}_3$ ( $10 \text{ см}^3$ $0,1\text{N}$ ) + насыщенный раствор $\text{AgCl}$	$10^{-10}/0,1 = 10^{-9}$	$\frac{10,00 \cdot 0,1}{10,00} = 10^{-1}$	9	1

Таблица 15

Расчет с учетом разбавления (с учетом объема добавленного титранта)

$V_v$ , $\text{см}^3$	Состав раствора	$[\text{Cl}^-] = \bar{c}_x$	$[\text{Ag}^+] = \bar{c}_v$	pCl	pAg
0	$100 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ N}$ р-ра $\text{NaCl}$ + насыщенный раствор $\text{AgCl}$	0,1	$10^{-10}/0,1 = 10^{-9}$	1	9
9,00	остаток р-ра $\text{NaCl}$ + насыщенный раствор $\text{AgCl}$	$\frac{10,00 \cdot 0,1 - 9,00 \cdot 0,1}{10,00 + 9,00} = 5,3 \cdot 10^{-3}$	$10^{-10}/(5,3 \cdot 10^{-3}) = 1,9 \cdot 10^{-8}$	2,3	7,7
9,90	остаток р-ра $\text{NaCl}$ + насыщенный раствор $\text{AgCl}$	$\frac{10,00 \cdot 0,1 - 9,90 \cdot 0,1}{10,00 + 9,90} = 5,0 \cdot 10^{-4}$	$10^{-10}/(5,0 \cdot 10^{-4}) = 2 \cdot 10^{-7}$	3,3	6,7
9,99	остаток р-ра $\text{NaCl}$ + насыщенный раствор $\text{AgCl}$	$\frac{10,00 \cdot 0,1 - 9,99 \cdot 0,1}{10,00 + 9,99} = 5,0 \cdot 10^{-5}$	$10^{-10}/(5,0 \cdot 10^{-5}) = 2 \cdot 10^{-6}$	4,3	5,7
10,00	насыщенный раствор $\text{AgCl}$	$\sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$	$\sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$	5	5
10,01	избыток р-ра $\text{AgNO}_3$ + насыщенный раствор $\text{AgCl}$	$10^{-10}/(5,0 \cdot 10^{-5}) = 2 \cdot 10^{-6}$	$\frac{10,01 \cdot 0,1 - 10,00 \cdot 0,1}{10,00 + 10,01} = 5,0 \cdot 10^{-5}$	5,7	4,3
10,10	избыток р-ра $\text{AgNO}_3$ + насыщенный	$10^{-10}/(5,0 \cdot 10^{-4}) = 2 \cdot 10^{-7}$	$\frac{10,10 \cdot 0,1 - 10,00 \cdot 0,1}{10,00 + 10,10} =$	6,7	3,3

	раствор $\text{AgCl}$		$=5,0 \cdot 10^{-4}$		
11,00	избыток р-ра $\text{AgNO}_3$ + насыщенный раствор $\text{AgCl}$	$10^{-10} / (5,0 \cdot 10^{-3}) = 2 \cdot 10^{-8}$	$\frac{11,00 \cdot 0,1 - 10,00 \cdot 0,1}{10,00 + 11,00} = 5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7	2,3

По полученным данным строят кривую титрования (рис. 12)

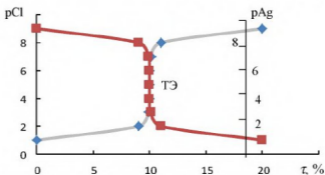


Рис. 12. Кривая титрования раствора хлорида натрия раствором нитрата серебра

Оценивают величину скачка (две и более единиц, как в рассмотренном примере – титрование возможно при заданных концентрациях титранта и титруемого вещества). В противном случае можно или проводить титрование с меньшей точностью, или варьировать параметры, влияющие на величину скачка кривой титрования (с. ). Так как кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, то и реверсное, и прямое титрование теоретически одинаково эффективно. Однако проведение реверсного титрования по методу Мора невозможно из-за механизма фиксирования точки эквивалентности – осадительный индикатор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  выпадет в осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  до начала титрования в момент прибавления его к нитрату серебра.

#### ЗАДАНИЯ

Рассчитать, построить и проанализировать кривую осадит-

тельного титрования. Номер варианта получают у преподавателя.

№ варианта	Титруемое вещество	Титрант	Концентрация реагентов, моль/дм <sup>3</sup>	$K_s^0$ (ПП)
1	KBr	AgNO <sub>3</sub>	0,10	$5,3 \cdot 10^{-13}$
2	BaCl <sub>2</sub>	KCO <sub>3</sub>	0,15	$4,0 \cdot 10^{-10}$
3	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	AgNO <sub>3</sub>	0,20	$1,1 \cdot 10^{-12}$
4	NaCl	AgNO <sub>3</sub>	0,02	$1,8 \cdot 10^{-10}$
5	BaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,10	$4,0 \cdot 10^{-10}$
6	CuSO <sub>4</sub>	KI	0,15	$1,0 \cdot 10^{-12}$
7	KI	AgNO <sub>3</sub>	0,01	$8,3 \cdot 10^{-17}$
8	PbNO <sub>3</sub>	KCl	0,10	$3,2 \cdot 10^{-4}$
9	NaBr	AgNO <sub>3</sub>	0,20	$5,3 \cdot 10^{-13}$
10	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	AgNO <sub>3</sub>	0,01	$1,1 \cdot 10^{-11}$
11	KI	AgNO <sub>3</sub>	0,2	$8,3 \cdot 10^{-17}$
12	NH <sub>4</sub> SCN	AgNO <sub>3</sub>	0,20	$4,9 \cdot 10^{-13}$
13	PbNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,25	$1,6 \cdot 10^{-8}$
14	BaCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,01	$1,1 \cdot 10^{-10}$
15	KCO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	0,10	$4,0 \cdot 10^{-12}$

#### Алгоритм выполнения

1. Запишите уравнение реакции в молекулярном, ионном и ионном сокращенном виде.
2. По закону эквивалентов рассчитайте объем титранта, необходимый для титрования 10,0 см<sup>3</sup> титруемого раствора.
4. Выберите расчетные точки кривой титрования.
5. Для каждой точки рассчитайте равновесные концентрации ионов [Kt<sup>+</sup>], [An<sup>-</sup>], pKt и pAn.
6. Постройте кривую титрования.
7. Проведите анализ кривой титрования.

### 7. ТИТРОВАНИЕ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ФИКСИРОВАНИЕМ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Электрохимические методы анализа основаны на зависимости между каким-либо электрохимическим свойством раствора ( $E$ ,  $\chi$ ,  $I$ ,  $A$ ), измеряемым с помощью приборов и концентрацией вещества в титруемом растворе.

Методы титрования с электрохимическим фиксированием точки эквивалентности классифицируют по природе измеряемых свойств раствора:

- потенциометрическое титрование основано на измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента при титровании;

- кондуктометрическое титрование основано на измерении электропроводности (сопротивления) титруемого раствора при титровании;

- амперометрическое титрование основано на измерении предельного диффузионного тока (при постоянном потенциале поляризованного электрода) при титровании;

- кулонометрическое титрование основано на измерении количества электричества, затраченного на генерирование необходимого количества титранта.

Также методы электрохимического титрования можно разделить на **методы без наложения внешнего потенциала** (потенциометрическое титрование), **методы с наложением внешнего потенциала** (кондуктометрическое, амперометрическое и кулонометрическое титрование).

## 7.1. ЭЛЕКТРОДЫ

В зависимости от метода фиксирования ТЭ первостепенное значение имеет выбор электродов. Для измерения разных электрохимических свойств в растворе используют системы электродов, имеющих различное строение и назначение.

В **потенциометрическом титровании** применяется два электрода – индикаторный (электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона) и электрод сравнения (электрод с постоянным потенциалом). Все многообразие существующих электродов связано с потенциометрическими измере-

ниями (табл. 16).

Таблица 16

**Классификация и примеры индикаторных электродов**

Классификация электродов	Примеры	Потенциал-определяющие ионы	Уравнение Нернста для электрода
1	2	3	4
1) Электроды I рода (металлические активные) – металлическая проволока, запаянная в стекло во избежание деформации – в раствор с одноименными ионами)	Медный	$\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$	$E = E_{\text{ио}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg[\text{Cu}^+]$ или $E = E_{\text{ио}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}]$
	Железный	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$E = E_{\text{ио}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg[\text{Fe}^{2+}]$ или $E = E_{\text{ио}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg[\text{Fe}^{3+}]$
	Серебряный	$\text{Ag}^+$	$E = E_{\text{ио}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg[\text{Ag}^+]$
2) Индифферентные – металлическая проволока из благородных металлов или графитовый (углесталовый) стержень, запаянные в стекло во избежание деформации в растворе сопряженных пар	Платиновый	Окислители, восстановители	$E = E_{\text{ио}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вс}]}$ , где [Ок],[Вс] – концентрации окисленной и восстановленной формы определяемого вещества
	Золотой		
	Паладийный		
	Графитовый		
3) Электроды II рода ненасыщенные – по строению аналогичны электродам сравнения, только заполнены ненасыщенными растворами солей $\text{Ag}   \text{AgCl}   \text{KCl}_{\text{ненасыщ}}$	Хлоридсеребряный ненасыщенный	$\text{Cl}^-$	$E = E_{\text{ио}}^{\circ} + 0,059 \cdot \lg[\text{Cl}^-]$
* $E_{\text{ио}}^{\circ}$ – стандартный потенциал индикаторного электрода			
1	2	3	4

<p>4) Ионоселективные (мембранные) – представляют собой полимерную или стеклянную трубку, закрытую снизу мембранной – специальным сортом стекла, полимера или другого материала, пропускающего определенные ионы. Внутри трубки находится стандартный (0,1000 N) раствор соответствующего электролита (для pH-селективного электрода – раствор серной кислоты, для Na-селективного электрода – раствор сульфата натрия и т.д.), а также внутренний электрод сравнения – хлоридсеребряный насыщенный или индифферентный (Pt)</p>	Стекланный	$H^+$ , косвенно $OH^-$	$E = E_{ИЭ}^0 - 0,059 \cdot pH$ , $pH + pOH = 14$ (при 25°C)
	Натрий-селективный	$Na^+$	$E = E_{ИЭ}^0 + 0,059 \cdot \lg[Na^+]$
	Нитрат-селективный	$NO_3^-$	$E = E_{ИЭ}^0 + 0,059 \cdot \lg[NO_3^-]$
	Купрум-селективный	$Cu^+, Cu^{2+}$	$E = E_{ИЭ}^0 + 0,059 \cdot \lg[Cu^+]$ или $E = E_{ИЭ}^0 + 0,059 \cdot \lg[Cu^{2+}]$
	Феррум-селективный	$Fe^{2+}, Fe^{3+}$	$E = E_{ИЭ}^0 + 0,059 \cdot \lg[Fe^{2+}]$ ; или $E = E_{ИЭ}^0 + 0,059 \cdot \lg[Fe^{3+}]$
	Аргентум-селективный	$Ag^+$	$E = K_{\text{и}} + 0,059 \cdot \lg[Ag^+]$
	Хлорид-селективный	$Cl^-$	$E = E_{ИЭ}^0 + 0,059 \cdot \lg[Cl^-]$
	Сульфат-селективный	$SO_4^{2-}$	$E = E_{ИЭ}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[SO_4^{2-}]$
	Для измерения жесткости воды	$Mg^{2+} + Ca^{2+}$	$E = E_{ИЭ}^0 + 0,059 \cdot \lg Q$
	Аммоний-селективный	$NH_4^+$	$E = E_{ИЭ}^0 + 0,059 \cdot \lg[NH_4^+]$
И другие – в настоящее время созданы электроды почти на все неорганические ионы			
Практически все электроды применимы в интервале концентраций от $10^{-5}$ моль/дм <sup>3</sup> до 1 моль/дм <sup>3</sup> .			

В других электрохимических методах применяются в основном индифферентные (платиновые, углесталовые и др.), а также индифферентные электроды, модифицированные различными фазами:

– при кондуктометрическом титровании применяются два

платиновых электрода. Для снижения поляризации используют электроды одинаковой площади, на которые подается переменный ток;

– **амперометрическое титрование** проводят в трехэлектродной (электрод сравнения, платиновый точечный электрод (микроэлектрод) и платиновый электрод большого размера для поляризации микроэлектрода) или двухэлектродной (электрод сравнения и платиновый точечный) ячейке;

– при **кулонометрическом титровании** обязательна система двух платиновых электродов, один из которых генераторный (на нем образуется титрант из вспомогательного вещества), другой вспомогательный (для создания необходимого потенциала на генераторном электроде). Дальнейшее оснащение кулонометрической ячейки обусловлено выбранным методом фиксирования точки эквивалентности – индикаторным, электрохимическим, фотоэлектроколориметрическим.

Электроды с постоянным потенциалом (электроды сравнения).

1. **Стандартный водородный электрод.** Потенциал постоянен и условно принят равным нулю. Относительно этого электрода устанавливаются потенциалы других электродов. Представляет собой платиновую сетку, погруженную в раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/дм<sup>3</sup>, через который пропускают водород давлением 1 атм:  $H_2(1 \text{ атм}) | Pt | H_2SO_4(1 \text{ N})$ . Платиновая сетка покрыта пористой платиной для удержания молекулярного водорода на поверхности. Относится к электродам первого рода (по сути, молекулярный водород, погруженный в раствор с одноименным ионом). Сложность конструкции, необходимость использования водорода и серной кислоты высокой степени очистки, а также неприменимость электрода в растворах, содержащих окислители или восстановители (ненасыщенные органические соединения) делают электрод неудобным в повседневной практике.

2. Электроды II рода насыщенные:

– **Хлоридсеребряный насыщенный.** Представляет собой стеклянную трубку с маленьким отверстием внизу для контакта с

раствором. Внутри электрод заполнен насыщенным раствором хлорида калия, в который погружена серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра:  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{насыщ}}$ . Этот электрод чаще всего применяется в качестве электрода сравнения, потенциал постоянен и равен  $+0,222 \pm 0,002 \text{ В}$ ;

– **Каломельный насыщенный.** Строение аналогично хлоридсеребряному насыщенному:  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}_{\text{насыщ}}$ . Потенциал постоянен и равен  $+0,240 \pm 0,001 \text{ В}$ . Так как ртуть ядовита, то в настоящее время этот электрод практически не используется.

## 7.2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

**Потенциометрическое титрование** основано на зависимости между потенциалом раствора и концентрацией вещества в титруемом растворе.

**Аналитический сигнал:**

- потенциал индикаторного электрода, измеренный относительно электрода сравнения (обычно применяют хлоридсеребряный насыщенный) – ЭДС гальванического элемента, составленного из индикаторного электрода и электрода сравнения;
- pH раствора (если в качестве индикаторного электрода используется стеклянный электрод – титрование по кислотно-основному механизму). В единицах pH отградуирована одна из шкал всех потенциометров, что связано с важностью и частотой этого измерения.

**Достоинства метода:**

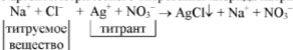
- универсальность – возможность фиксирования точки эквивалентности для всех типов реакции (протолитометрия, редоксиметрия, комплексонометрия, седиметрия);
- высокая точность;
- высокая чувствительность ( $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>);
- возможность титрования мутных и окрашенных растворов;
- возможность раздельного титрования:
  - 1) кислот (оснований), рК которых различается на 4;
  - 2) окислителей (восстановителей),  $E_0$  которых различается на 0,3 В;

- 3) объектов анализа осадительного и комплексонометрического титрования, термодинамические константы которых ( $\beta$ , ПР) отличается на четыре порядка.
- простота и мобильность оборудования.

При титровании с потенциометрическим фиксированием точки эквивалентности в анализируемый раствор погружают два электрода – индикаторный и электрод сравнения. В качестве электрода сравнения обычно применяют хлорид-серебряный насыщенный. Выбор индикаторного электрода определяется протекающей при титровании реакцией. После каждой порции добавленного титранта измеряют равновесный потенциал индикаторного электрода, определяющий состав раствора. По полученным данным строят кривую титрования  $E = f(V_t)$ . Современные приборы позволяют регистрировать зависимость  $E = f(V_t)$  автоматически, сразу выводя кривую титрования на экран монитора.

Кривая титрования с такими координатами называется интегральной, при правильном выборе индикаторного электрода имеет S-образный характер, так как вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение состава и, следовательно, потенциала раствора.

Принцип выбора индикаторного электрода рассмотрим на примере argentометрического титрования хлорида натрия.



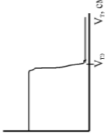
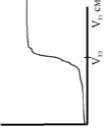
В растворе присутствуют ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Рассмотрим интегральные кривые титрования, получаемые с индикаторными электродами, равновесный потенциал которых зависит от концентрации одного из перечисленных ионов (табл. 17).

По полученным кривым титрования видно, что фиксирование точки эквивалентности можно проводить с четырьмя парами электродов:

- серебряный и хлоридсеребряный насыщенный;
- Ag-селективный и хлоридсеребряный насыщенный;
- Cl-селективный и хлоридсеребряный насыщенный;
- хлоридсеребряный ненасыщенный и хлоридсеребряный насы-

ценный;



1	2	3
СГ	Хлоридсеребряный насыщенный	<p data-bbox="194 363 215 422">E, мВ</p>  <p data-bbox="233 569 253 795"><math>E = K_{\text{ср}} - 0,059 \cdot \lg[\text{Cl}^-]</math></p> <p data-bbox="264 445 440 912">Ионы СГ содержатся в исходном растворе, при взаимодействии с титрантом они образуют осадок. Их концентрация в титруемом растворе в процессе титрования уменьшается до точки эквивалентности, а за точкой эквивалентности определяется концентрацией хлорид-ионов в насыщенном растворе над осадком</p>
	Хлорид-селективный	
Ag <sup>+</sup>	Серебряный	<p data-bbox="490 349 510 408">E, мВ</p>  <p data-bbox="502 569 523 795"><math>E = K_{\text{ср}} - 0,059 \cdot \lg[\text{Ag}^+]</math></p> <p data-bbox="533 445 709 912">При титровании ионы Ag<sup>+</sup> постепенно добавляют к титруемому раствору. Взаимодействуя с титруемым веществом, они образуют осадок, их концентрация в растворе до точки эквивалентности определяется концентрацией ионов серебра в насыщенном растворе над осадком, а за точкой эквивалентности Ag<sup>+</sup> накапливаются</p>
	Аргентум-селективный	

Из приведенного примера следует, что в качестве индикаторного необходимо выбирать электрод, равновесный потенциал которого зависит от ионов, участвующих в реакции (концентрация которых изменяется при титровании) –  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

#### Общий алгоритм выбора индикаторного электрода:

1) определяем тип реакции титрования;  
2) для окислительно-восстановительного титрования в качестве индикаторного выбирают индифферентные электроды, обычно платиновый;

3) для кислотно-основного, комплексонометрического и осадительного титрования необходимо написать уравнение реакции в ионном виде. В качестве индикаторного электрода выбирают электроды, потенциал которых зависит от концентрации ионов, участвующих в реакции (титруемый ион или ион титранта).

4) при комплексонометрическом титровании следует помнить, что для большинства титруемых ионов металла несмотря на выделяющиеся в реакции ионы водорода нельзя применять рН-стеклянный электрод, так как большинство комплексонатов ( $\lg\beta < 20$ ) неустойчивы в кислой среде и титрование следует проводить в присутствии буферных растворов, при которых потенциал рН-индикаторного электрода не изменяется.

На интегральной кривой потенциометрического титрования расположение точки эквивалентности не всегда очевидно. Существуют несколько способов более точного определения  $V_{\text{т}}$ :

1) Наиболее распространенным способом обработки данных титрования является построение дифференциальной кривой титрования  $\Delta E/\Delta V = f(V_t)$ . Точке эквивалентности на такой кривой соответствует максимальное значение (экстремум) дифференциала  $\Delta E/\Delta V$  (рис. 13).

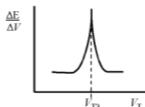


Рис. 13. Общий вид дифференциальной кривой потенциметрического титрования

2) Более редко применяется метод Грана – обратная производная интегральной кривой титрования, отражающая зависимость  $\Delta V/\Delta E = f(V_T)$ . Точку эквивалентности находят по излому на кривой титрования (рис. 14).

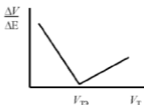


Рис. 14. Общий вид кривой потенциметрического титрования, рассчитанной по методу Грана

3) В 1955 г. Деваи и Вереш предложили метод потенциметрического титрования по второй производной. Для этого была создана специальная установка, состоящая из двух индикаторных электродов. Один из электродов помещают в потенциметрическую ячейку с анализируемым раствором, а второй в экранирующую трубку с небольшим отверстием, через которое засасывают титруемый раствор.

После добавления порции титранта один индикаторный электрод оказывается в титруемом растворе с уменьшившейся концентрацией анализируемого вещества, а второй индикаторный электрод (внутри экранирующей трубки) – в титруемом растворе, сохранившем концентрацию анализируемого вещества до

добавления порции титранта. Вследствие разности концентраций в растворах между индикаторными электродами возникает разность потенциалов.

После измерения раствор из экранирующей трубки выдавливают в титруемый раствор в потенциометрической ячейке и перемешивают. В экранирующую трубку засасывают новую порцию титруемого раствора, а в ячейку добавляют следующую порцию титранта, и все действия повторяются.

До точки эквивалентности разность потенциалов между электродами непрерывно растет, подключенный в цепь конденсатор заряжается и вызывает протекание в цепи электрического тока.

После достижения точки эквивалентности при добавлении избыточной капли титранта разность потенциалов между электродами становится меньше разности потенциалов на обкладках конденсатора, что приводит к возникновению тока противоположного направления.

Для нахождения  $V_{тэ}$  достаточно записать объемы добавленного титранта при максимальном отклонении стрелки амперметра в одну и другую стороны, суммировать и разделить пополам.

Однако часто по полученным значениям строят кривую титрования (рис. 15). Точка эквивалентности находится в месте скачка измеряемой разности потенциалов (разрыва кривой).

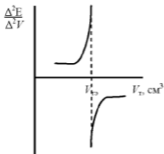


Рис. 15. Общий вид кривой потенциометрического титрования по второй производной

Кривую потенциометрического титрования по второй производной можно получить и путем расчетов по данным интегрального титрования – вторая производная функции  $\Delta E = f(V_T)$ . Точка эквивалентности соответствует разрыву функции.

После установления  $V_{T2}$  любым из перечисленных методов для количественной оценки состава анализируемого раствора применяют закон эквивалентов (с. 10).

При потенциометрическом титровании в одной пробе могут быть отдельно определены несколько совместно присутствующих компонентов (с. 117). Интегральная и дифференциальная кривые титрования смеси двух веществ, титрующихся последовательно, приведены на рис. 16.

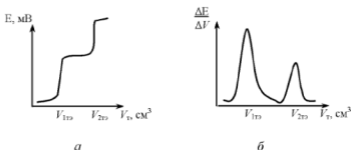


Рис. 16. Общий вид интегральной (а) и дифференциальной (б) кривых титрования смеси двух селективно титрующихся веществ

Так как второй компонент смеси титруется после того, как первый полностью оттитрован, то объем титранта, затраченный на его титрование будет равен **разности объемов**, соответствующих второй и первой точкам эквивалентности ( $V_{T2} - V_{T1}$ ), масса компонентов рассчитывается по закону эквивалентов.

## 9. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

**Кондуктометрическое титрование** основано на зависимости между сопротивлением раствора и концентрацией веществ в титруемом растворе.

**Аналитический сигнал:** удельная электропроводность раствора  $\chi$  – расчетная величина (измеряется на приборе сопротивление раствора R);

$$\chi = K / R;$$

где K – экспериментально устанавливаемая постоянная кондуктометрической ячейки.

Удельная электропроводность обусловлена наличием в растворе ионов и является величиной аддитивной (зависимой от присутствия в растворе всех ионов). Поэтому прямая кондуктометрия позволяет анализировать только растворы индивидуальных электролитов – селективное определение одного вещества (иона) в смеси практически невозможно, даже незначительные примеси искажают результат. Невысокая селективность (аддитивность) метода является его **недостатком**.

Если удастся подобрать титрант, взаимодействующий только с одним из растворенных соединений или взаимодействующий с несколькими компонентами последовательно, кондуктометрическое титрование позволяет провести селективное определение различных компонентов смеси. Например, алкалометрическое титрование смеси сильной и слабой кислот (ацидиметрическое титрование смеси сильного и слабого основания).

Титрование с кондуктометрическим фиксированием точки эквивалентности обычно применяют для кислотно-основных или осадительных реакций, сопровождающихся заметным изменением электропроводности (в связи с образованием слабых электролитов и осадков). Окислительно-восстановительные и комплексообразовательные реакции для кондуктометрического титрования применяются редко.

**Достоинства метода:**

- высокая точность даже для очень разбавленных растворов (при концентрациях порядка  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> не превышает 2 %);
- высокая чувствительность ( $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>);
- возможность титрования мутных и окрашенных растворов;

– простота и мобильность оборудования.

Для измерения сопротивления раствора применяются два одинаковых платиновых электрода (для избежания поляризации электродов).

Константа, характеризующая электрическую подвижность иона (устанавливается при бесконечном разбавлении раствора), называется подвижностью иона (табл. 18).

Таблица 18

Подвижность ионов при бесконечном разбавлении, 25°C

Катион	$\frac{\sigma}{z}$ (См·см <sup>2</sup> )/моль	Анион	$\frac{\sigma}{z}$ (См·см <sup>2</sup> )/моль
H <sup>+</sup>	350	ОН <sup>-</sup>	200
K <sup>+</sup>	74	1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	74	Br <sup>-</sup>	78
1/2Pb <sup>2+</sup>	70	Γ	77
1/3Fe <sup>3+</sup>	68	Cl <sup>-</sup>	76
1/2Ba <sup>2+</sup>	64	<b>Ошибка! Объект не может быть создан из кодов полей редактирования.</b>	71
Ag <sup>+</sup>	62	1/2 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	71
1/2Ca <sup>2+</sup>	60	1/2 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	68
Na <sup>+</sup>	50	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40

Так как электрический ток в растворах обусловлен ионной проводимостью, то электропроводность раствора определяется суммарной подвижностью ионов, присутствующих в растворе.

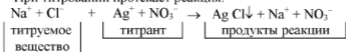
Кривая титрования представляет собой две пересекающиеся прямые линии, характер которых определяется:

– до точки эквивалентности – заменой ионов титруемого вещества на ионы продуктов титрования, что приводит к изменению электропроводности раствора из-за различной подвижности ионов;

– после точки эквивалентности – накоплением ионов титранта в растворе.

Пример: спрогнозировать вид кривой кондуктометрического титрования хлорида натрия нитратом серебра.

При титровании протекает реакция:



До точки эквивалентности происходит замена ионов  $\text{Cl}^-$  на ионы  $\text{NO}_3^-$  (ионы натрия в реакции не участвуют, поэтому не исчезают в процессе титрования и ни на что не заменяются). Следовательно, необходимо сравнить подвижность ионов  $\text{Cl}^-$  ( $\lambda^\circ = 76$ ) и  $\text{NO}_3^-$  ( $\lambda^\circ = 71$ ). Так как разница между подвижностями этих ионов незначительна, то и удельная электропроводность до точки эквивалентности практически не изменяется (рис. 17).

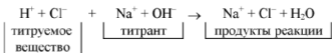


Рис. 17. Кондуктометрическая кривая аргентометрического титрования хлорида натрия нитратом серебра

После точки эквивалентности происходит накопление ионов титранта  $\text{Ag}^+$  ( $\lambda^\circ = 62$ ) и  $\text{NO}_3^-$  ( $\lambda^\circ = 71$ ), следовательно, удельная электропроводность раствора резко увеличивается.

Пример: спрогнозировать кривую кондуктометрического титрования соляной кислоты гидроксидом натрия.

При титровании протекает реакция:



До точки эквивалентности происходит замена ионов  $\text{H}^+$  на ионы  $\text{Na}^+$  (хлорид-ионы в реакции не участвуют, поэтому не исчезают в процессе титрования и ни на что не заменяются). Следовательно, необходимо сравнить подвижность ионов  $\text{H}^+$  ( $\lambda^\circ = 350$ ) и  $\text{Na}^+$  ( $\lambda^\circ = 50$ ). Так как происходит замена более подвижного иона  $\text{H}^+$  на менее подвижный ион натрия, то удельная электропроводность до точки эквивалентности резко уменьшается (рис. 18).

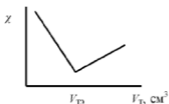


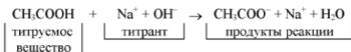
Рис. 18. Кондуктометрическая кривая алкалометрического титрования соляной кислоты.

После точки эквивалентности происходит накопление ионов титранта  $\text{Na}^+$  ( $\lambda^\circ = 50$ ) и  $\text{OH}^-$  ( $\lambda^\circ = 200$ ), следовательно удельная электропроводность раствора увеличивается.

Так как изменение удельной электропроводности до точки эквивалентности более резкое ( $350 - 50$ ), чем за точкой эквивалентности ( $200+50$ ), то удельная электропроводность за точкой эквивалентности изменяется менее резко. Это проявляется в различии тангенсов углов наклона ветвей кривой титрования.

*Пример: спрогнозировать кривую кондуктометрического титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия.*

При титровании протекает реакция:



До начала титрования в растворе титруемого вещества практически нет ионов (уксусная кислота – слабый электролит), следовательно, удельная электропроводность в начале титрования практически равна нулю (сопротивление раствора значительно).

До точки эквивалентности происходит замена слабого электролита на сильный – соль ацетат натрия, которая диссоциирует в растворе на ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $\lambda^\circ = 40$ ) и  $\text{Na}^+$  ( $\lambda^\circ = 50$ ). Появление ионов в растворе приводит к увеличению удельной электропроводности до точки эквивалентности (рис. 19).

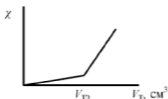


Рис. 19. Кондуктометрическая кривая алкалиметрического титрования уксусной кислоты.

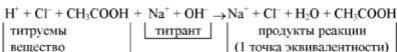
После точки эквивалентности происходит накопление ионов титранта  $\text{Na}^+$  ( $\lambda^\circ = 50$ ) и  $\text{OH}^-$  ( $\lambda^\circ = 200$ ), следовательно, удельная электропроводность раствора увеличивается.

Сравнив изменения подвижности ионов до точки эквивалентности (40+50) и за точкой эквивалентности (200+50), можно сделать вывод, что изменение  $\chi$  более резко за точкой эквивалентности.

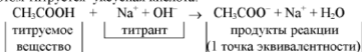
Пример: спрогнозировать кривую кондуктометрического тит-

рования смеси соляной и уксусной кислот гидроксидом натрия.

В данной смеси кислоты титруются отдельно (стр. 53), сначала полностью соляная кислота:



потом титруется уксусная кислота:



До точки первой точки эквивалентности происходит замена ионов  $\text{H}^+$  на ионы  $\text{Na}^+$  (хлорид-ионы и уксусная кислота в реакции не участвуют). Следовательно, необходимо сравнить подвижность ионов  $\text{H}^+$  ( $\lambda^\circ = 350$ ) и  $\text{Na}^+$  ( $\lambda^\circ = 50$ ). Так как происходит замена более подвижного иона  $\text{H}^+$  на менее подвижный ион  $\text{Na}^+$ , то удельная электропроводность раствора до первой точки эквивалентности резко уменьшается (рис.20).

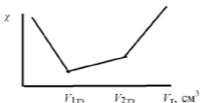


Рис. 20. Кондуктометрическая кривая алкалиметрического титрования смеси соляной и уксусной кислот

До второй точки эквивалентности происходит замена слабого электролита уксусной кислоты на сильный ацетат натрия, диссоциирующий на ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $\lambda^\circ = 40$ ) и  $\text{Na}^+$  ( $\lambda^\circ = 50$ ), появление и накопление которых в исследуемом растворе приводит к возрастанию удельной электропроводности до второй

точки эквивалентности.

После второй точки эквивалентности происходит накопление ионов титранта  $\text{Na}^+$  ( $n = 50$ ) и  $\text{OH}^-$  ( $n = 200$ ), вызывающее резкое увеличение удельной электропроводности раствора.

Сравнив изменение подвижностей ионов в растворе, можно сделать вывод, что наиболее резкое изменение  $\chi$  происходит до первой точки эквивалентности, наименее резкое – до второй.

Так как сначала титруется одно вещество, а потом – второе, то объем титранта, затраченный на титрование слабой кислоты, будет равен разности объемов, соответствующих второй и первой точкам эквивалентности ( $V_{2\text{тв}} - V_{1\text{тв}}$ ).

После установления  $V_{\text{тв}}$  для каждого компонента смеси проводят расчет содержания отдельных веществ по закону эквивалентов (стр. 10).

#### 7.4. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

**Амперометрическое титрование** основано на зависимости предельного диффузионного тока, возникающего на поляризованном электроде от концентрации электроактивного вещества в титруемом растворе.

**Аналитический сигнал: предельный диффузионный ток** (возникает, если внешний потенциал индикаторного электрода постоянен и соответствует потенциалу полуволны определяемого вещества ( $E_{1/2}$ )<sup>9</sup>.

Для проведения амперометрического титрования или титрант, или титруемое вещество, или продукт реакции должны быть электроактивными веществом (деполяризатором) – способны электроокисляться или электровосстанавливаться на поляризованном микроэлектроде. В этом качестве могут выступать окислители или восстановители при соответствующем потенциале, поданном на микроэлектрод ( $E > E_{1/2}$  для восстановителей,  $E < E_{1/2}$  для окислителей).

**Достоинства метода:**

---

<sup>9</sup> Потенциал полуволны – табличное значение, является качественной характеристикой определяемого деполяризатора.

- универсальность – возможность фиксирования точки эквивалентности для всех типов реакции (протолитометрия, редоксиметрия, комплексонометрия, седиметрия);
- высокая точность;
- высокая чувствительность ( $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>);
- возможность титрования мутных и окрашенных растворов;
- возможность отдельного титрования кислот (оснований), рК которых различается на 4; окислителей (восстановителей),  $E^{\circ}$  которых различается на 0,3 В; объектов анализа осадительного и комплексонометрического титрования, термодинамические константы которых ( $\beta$ , ПР) отличается на четыре порядка;
- простота и мобильность оборудования.

Амперометрическое титрование можно проводить в трехэлектродной или двухэлектродной ячейках.

**Трехэлектродная ячейка** является классической ячейкой для амперометрического титрования. В качестве индикаторного электрода применяют точечный платиновый (углесталовый, углеродный) электрод – микроэлектрод, соединенный с электродом большой площади из такого же материала – макроэлектрод. Как правило, в качестве макроэлектрода выступает ячейка для титрования.

На микро- и макроэлектрод подается внешний потенциал, величина которого известна и может регулироваться. При этом из-за большой площади макроэлектрод, несмотря на то что к нему приложен потенциал, выступает как «незаряженный» (аналогично эффекту заземления) и называется неполяризованным. На микроэлектроде, напротив, заряд сконцентрирован на маленькой площади, вокруг электрода скапливаются полярные частицы, способные к окислению или восстановлению. Микроэлектрод называют поляризованным.

Амперометрическое титрование проводят при постоянном потенциале, то есть потенциал, приложенный к микро- и макроэлектродам в процессе титрования не изменяют. Величина потенциала определяется заранее, превышает потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) электроактивного вещества не менее чем на 0,2 В. **Потенциалом полуволны** электроактивного вещества – качественная характеристика метода – называется потенциал, при котором это

вещество начинает разряжаться на микроэлектроде.

Электроактивное вещество электроокисляется (электровосстанавливается) на микроэлектроде – протекает электрохимическая реакция, возникает поток электронов (электрический ток), величина которого измеряется амперметром относительно электрода сравнения (обычно хлоридсеребряного насыщенного). Внешний приложенный потенциал не дает электрохимической реакции изменить заряд (деполяризовать) микроэлектрода.

**Двуэлектродная ячейка** состоит из двух электродов – точечного платинового (углеситалового, углеродного) и электрода сравнения, между которыми закреплен амперметр. В этом случае электрод сравнения выступает еще и как источник внешнего потенциала, так как его потенциал постоянен и не зависит от концентрации определяемых ионов, и как источник поляризации микроэлектрода.

Достоинством этой ячейки является ее простота и экономичность. Недостатком – невозможность регулирования внешнего приложенного к микроэлектроду потенциала. В данной ячейке он всегда остается постоянным и соответствует потенциалу электрода сравнения, что ограничивает выбор определяемых веществ.

При правильно выбранном потенциале микроэлектрода все частицы электроактивного вещества, находящиеся в приэлектродном слое, сразу разряжаются, и в растворе возникает перепад концентраций деполяризатора, частицы которого начинают перемещаться (диффундировать) из объема раствора в приэлектродный слой. Ток, поддерживаемый диффузией электроактивного вещества называется **предельным диффузионным током**.

! Так как поляризованный электрод точечный, то одновременно разряжается очень маленькое количество электроактивного вещества относительно его общего количества в титруемом растворе. Принято считать, что концентрация электроактивного вещества в растворе не изменяется при протекании электрохимической реакции.

Зависимость предельного диффузионного тока от концен-

трации электроактивного вещества описывается законом Ильковича:

$$I = k \cdot c;$$

где  $k$  – константа, определяемая характеристиками электрода, природой растворителя и деполяризатора.

$c$  – концентрация определяемого электроактивного вещества (деполяризатора).

Из уравнения видно, что чем больше концентрация электроактивного вещества, тем больше предельный диффузионный ток. Отсутствие в растворе электроактивного вещества приводит к отсутствию предельного диффузионного тока.

Следовательно, вид кривой титрования определяется наличием или отсутствием в растворе электроактивного вещества (при выбранном потенциале) и изменением его концентрации в процессе титрования (табл. 19).

Таблица 19

Изменение концентрации веществ в процессе титрования

Участники реакции	До точки эквивалентности	После точки эквивалентности
Титруемое вещество	Концентрация уменьшается	Отсутствует
Титрант	Отсутствует	Концентрация увеличивается
Продукт реакции	Концентрация возрастает	Концентрация постоянна – строго говоря, концентрация продукта реакции незначительно уменьшается вследствие разбавления раствора при добавлении титранта

### Анализ кривой титрования

На кривой титрования выделяют область химической реакции (взаимодействие титранта и титруемого вещества) и область электрохимических реакций (окисление или восстановление деполяризатора на микроэлектроде).

Виды кривых амперометрического титрования:

1) Электроактивным является титруемое вещество; титрант

и продукт реакции индифферентны – не окисляются и не восстанавливаются на микроэлектроде.

Так как электроактивным веществом является титруемое вещество, то изменение предельного диффузионного тока определяется изменением концентрации титруемого вещества в процессе титрования (табл. 19) – до точки эквивалентности сила тока убывает, после точки эквивалентности практически равна нулю (рис. 19).

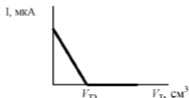


Рис. 21. Общий вид кривой амперометрического титрования, если титруемое вещество электроактивно, титрант и продукт реакции индифферентны.

Область химической реакции – часть кривой титрования до точки эквивалентности.

Область электрохимической реакции определяется присутствием титруемого вещества в титруемом растворе – часть кривой титрования до точки эквивалентности.

2) Электроактивным является титрант; титруемое вещество и продукт реакции индифферентны.

Так как электроактивным веществом является титрант, то изменение предельного диффузионного тока определяется изменением концентрации титранта в процессе титрования (табл. 19) – до точки эквивалентности сила тока практически равна нулю, после точки эквивалентности возрастает (рис. 22).



Рис. 22. Общий вид кривой амперометрического титрования, если титрант электроактивен, титруемое вещество и продукт реакции индифферентны.

Область химической реакции – часть кривой титрования до точки эквивалентности.

Область электрохимической реакции определяется присутствием титранта в титруемом растворе – часть кривой титрования за точкой эквивалентности.

3) Электроактивным является продукт реакции; титруемое вещество и титрант индифферентны.

Так как электроактивным веществом является продукт реакции, то изменение предельного диффузионного тока определяется изменением концентрации продукта реакции в процессе титрования (табл. 19) – до точки эквивалентности сила тока увеличивается, после точки эквивалентности остается постоянной и равной достигнутой в точке эквивалентности – строго говоря за точкой эквивалентности сила тока медленно убывает – следствие разбавления (рис. 23).

Область химической реакции – часть кривой титрования до точки эквивалентности.

Область электрохимической реакции определяется присутствием продукта реакции в титруемом растворе – вся кривая титрования.

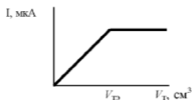


Рис. 23. Общий вид кривой амперометрического титрования, если продукт реакции электроактивен, титрант и титруемое вещество индифферентны.

4) Электроактивными являются титруемое вещество и титрант (оба окисляются или восстанавливаются); продукт реакции индифферентен.

Так как электроактивными веществами являются титрант и титруемое вещество, то изменение предельного диффузионного тока определяется изменением их концентрации в процессе титрования (табл. 19) – до точки эквивалентности изменение силы тока будет определяться уменьшением концентрации титруемого вещества (в отсутствии титранта, так как он весь расходуется на реакцию), после точки эквивалентности увеличение предельного диффузионного тока будет обусловлено накоплением титранта (в отсутствии титруемого вещества, так оно полностью оттитровано в точке эквивалентности) – рис. 24.

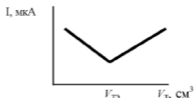


Рис. 24. Общий вид кривой амперометрического титрования, если титруемое вещество и титрант электроактивны, продукт реакции индифферентен.

Область химической реакции – часть кривой титрования до

точки эквивалентности.

Область электрохимической реакции определяется присутствием титранта и титруемого вещества в титруемом растворе – вся кривая титрования (следует отметить, что в процессе титрования протекают две электрохимические реакции – до точки эквивалентности на микроэлектроде разряжается титруемое вещество; после точки эквивалентности – титрант).

Пример: обосновать вид кривой титрования раствором  $I_2$  раствора крахмала (определение амилозы в крахмале).

Химическая реакция – реакция комплексообразования:



Электрохимическая реакция:

– на отрицательнополяризованном микроэлектроде:



В растворе при титровании присутствуют два вещества, способных к восстановлению: свободный  $I_2$  (1) и  $I_2$ , связанный в комплекс  $[(C_6H_{10}O_5)_6I_2]_n$  (2). Их восстановление происходит при разных потенциалах микроэлектрода, причем  $E_1 < E_2$ .

При потенциале микроэлектрода  $E_1$  электровосстанавливаться будет только свободный  $I_2$ , а  $I_2$ , связанный в комплекс  $[(C_6H_{10}O_5)_6I_2]_n$  будет индифферентен. Следовательно, электроактивным веществом будет являться титрант (рис.25).

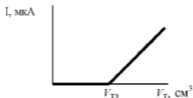


Рис. 25. Кривая амперометрического титрования раствором  $I_2$  раствора крахмала при потенциале соответствующем потенциалу полуволны свободного иода.

При потенциале микроэлектрода  $E_2$  электровосстанавли-

ваться будут и свободный  $I_2$ , и  $I_2$ , связанный в комплекс  $[(C_6H_{10}O_5)_6I_2]_n$ . Следовательно, электроактивными веществами будут и титрант, и продукт реакции. До точки эквивалентности сила тока увеличивается, так как возрастает концентрация продукта реакции, после точки эквивалентности сила тока увеличивается в связи с увеличением концентрации титранта (рис. 26).

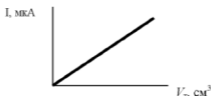


Рис. 26. Кривая амперометрического титрования раствором  $I_2$  раствора крахмала при потенциале соответствующем потенциалу полуволны иода, связанного в комплекс с амилозой крахмала.

Очевидно, что по этой кривой титрования установить точку эквивалентности невозможно.

Видов кривых амперометрического титрования больше, но в каждом случае их вид определяется только реакцией деполаризатора.

После установления  $V_{тэ}$  проводят количественную оценку состава анализируемого раствора по закону эквивалентов.

## 7.5. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

При кулонометрическом титровании используются все типы реакций. В отличие от обычного титрования титрант не добавляется в ячейку титрования, а синтезируется на генераторном электроде из вспомогательного вещества за счет процессов электролиза.

**Аналитический сигнал:** количество электричества  $Q$ .

**Достоинство метода:**

- высокая точность (если погрешность измерения времени не превышает 5 с, то погрешность кулонометрического определения составляет 5 %);
- высокая чувствительность ( $10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>);

– возможность титрования мутных и окрашенных растворов.

Обычно проводят кулонометрическое титрование в амперостатическом режиме (электрический ток поддерживают постоянным в течение всего времени электролиза). Вместо объема добавленного титранта измеряют время, потраченное на электролиз. Способы фиксирования точки эквивалентности – индикаторные и инструментальные, и в зависимости от выбранного способа определяется вид кулонометрической кривой титрования. Единственное отличие этих кривых титрования от ранее приведенных (в соответствии с выбранным способом фиксирования точки эквивалентности), что они строятся в координатах  $AC = f(t, c)$ , следовательно, количественный состав раствора нельзя рассчитать сразу по закону эквивалентов.

Установив по кривой титрования время, которое потребовалось для генерирования эквивалентного количества титранта,

рассчитывают сначала количество электричества ( $Q_{\text{ген}}$ , Кл), израсходованное при электролизе

$$Q_{\text{ген}} = I \cdot t_{\text{ген}}$$

где  $I$  – сила тока, А;  $t_{\text{ген}}$  – время достижения точки эквивалентности, с.

Далее определяют массу анализируемого вещества:

$$m = \frac{Q_{\text{ген}} \cdot M_x}{n \cdot F}$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в реакции генерирования титранта;  $M_x$  – молярная масса титруемого вещества, г/моль;  $F = 96487$  Кл/моль (число Фарадея).

## 12 ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

**Фотометрия** – группа методов, основанная на поглощении монохроматического света молекулами вещества.

**Аналитический сигнал:** оптическая плотность раствора А.

**Достоинство метода** – высокая чувствительность ( $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>).

Различают фотоэлектроколориметрическое титрование (фотометрическое титрование в видимой области спектра) и спектрофотометрическое титрование (в ультрафиолетовой области спектра).

Фотоэлектроколориметрическое титрование используется чаще и применимо для реакций, в ходе которых изменяется цвет одного из участников реакции, что приводит к изменению поглощающей способности раствора, и, как следствие, изменению  $A$ .

Для фотоэлектроколориметрического титрования важно правильно подобрать светофильтр, который должен дополнять свет раствора до белого.

Ориентировочный выбор светофильтра возможен по цветам радуги:  $\text{К, О, Ж, З, Г, С, Ф}$ . Оптимальным считается светофильтр, цвет которого расположен через два цвета радуги от цвета раствора. Так, для оранжевого раствора наиболее оптимален голубой светофильтр, для синего – оранжевый светофильтр и так далее.

Для более точного выбора светофильтра строят спектральную характеристику раствора  $A = f(\lambda)$  и выбирают свет с характеристической длиной волны, который максимально поглощается раствором.

Проводят титрование, измеряя после добавления каждой порции титранта  $A$ .

Пример: обосновать вид кривой перманганатометрического титрования раствора  $\text{Fe}^{2+}$  с фотометрическим фиксированием точки эквивалентности.

Окрашенным соединением в данной реакции следует считать перманганат калия, окраска сульфата железа неинтенсивна. Так как окрашенный раствор фиолетовый, то титрование следует проводить с желтым светофильтром.

До точки эквивалентности добавляемый окрашенный титрант  $\text{KMnO}_4$  расходуется на взаимодействие с ионами железа, переходя в бесцветную форму  $\text{Mn}^{2+}$ . После точки эквивалентности одна избыточная капля окрасит раствор в бледно-розовый цвет, дальнейшее добавление титранта приведет к увеличению насыщенности цвета, и, следовательно, к увеличению  $A$  (рис. 27).

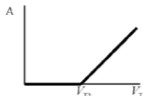


Рис. 27. Кривая титрования раствора сульфата железа перманганатом калия.

После установления  $V_{тс}$  проводят количественную оценку состава анализируемого раствора по закону эквивалентов.

### **Библиографический список**

#### **Основной**

Основы аналитической химии [Текст] : в 2 кн. / Е. Н. Дорохова, Ю. А. Золотов, В. И. Фадеева и др.; под ред. Ю. А. Золотова. - М. : Академия, 2010. - 1 кн. - 384 с.; 2 кн. - 505 с.

*Харитонов, Ю. Я.* Аналитическая химия (аналитика) [Текст] : в 2 кн. - М. : Высш. шк. - 2006. - 1 кн. - 615 с.; 2 кн. - 558 с.

#### **Дополнительный**

Основы аналитической химии [Текст] : в 2 кн. / Е. Н. Дорохова, Ю. А. Золотов, В. И. Фадеева и др.; под ред. Ю. А. Золотова. - М. : Высш. шк., 1999. - 1 кн. - 351 с.; 2 кн. - 493 с.

## Оглавление

Предисловие.....	3
Перечень принятых понятий и обозначений.....	6
1. Общие положения.....	10
2. Кривые титрования методов с визуальным фиксированием точки эквивалентности.....	15
2.1. Расчет концентраций участников титрования в различных точках кривой .....	17
2.1.1. Расчет без учета разбавления.....	17
2.1.2. Расчет с учетом разбавления.....	21
2.2. Построение и анализ кривых титрования.....	26
3. Протолитометрия (кислотно–основное титрование).....	31
3.1. Формулы для расчета рН.....	32
3.2. Алгоритм построения и анализ кривой титрования.....	34
3.3. Прогнозирование общего вида кривых кислотно–основного титрования.....	39
3.4. Расчет и анализ кривых титрования.....	42
3.4.1. Титрование слабого основания сильной кислотой.....	42
3.4.2. Задачи, решаемые расчетом отдельных моментов титрования.....	48
3.4.3. Титрование смеси сильных кислот (оснований).....	53
3.4.4. Титрование смеси сильной и слабой кислот (оснований).....	53

3.4.5. Титрование смеси слабых кислот (оснований) или раствора многоосновных кислот (оснований).....	58
3.4.6. Титрование солей.....	62
Задания.....	65
<b>4. Редоксиметрия (окислительно–восстановительное титрование).....</b>	<b>66</b>
4.1. Алгоритм построения кривых титрования в редоксиметрии.....	70
4.2. Расчет и анализ кривых титрования.....	74
4.2.1. Титрование сульфата железа дихроматом калия.....	75
4.2.2. Расчет и анализ кривой титрования сульфата железа перманганатом калия (по степени оттитрованности раствора).....	82
4.2.3. Расчет реальных потенциалов в растворах окислителей (восстановителей).....	84
4.4.4. Расчет кривых титрования смеси окислителей (восстановителей).....	87
Задания.....	88
<b>5. Комплексонометрия.....</b>	<b>89</b>
5.1. Выбор индикатора.....	93
5.2. Алгоритм построения кривых комплексонометрического титрования.....	93
5.3. Пример расчета и анализа кривой титрования $MgSO_4$ .....	96
Задания.....	100

<b>6. Осадительное титрование (седиметрия)</b> .....	101
6.1. Метод Мора.....	102
6.2. Метод Фольгарда.....	104
6.3. Метод Фаянса.....	105
6.4. Алгоритм построения кривых осадительного титрования.....	106
6.5. Пример расчета кривой осадительного титрования.....	108
Задания.....	111
<b>7. Титрование с электрохимическим фиксированием     точки эквивалентности</b> .....	112
7.1. Электроды.....	112
7.2. Потенциометрическое титрование.....	116
7.3. Кондуктометрическое титрование.....	124
7.4. Амперометрическое титрование.....	130
7.5. Кулонометрическое титрование.....	138
7.6. Фотометрическое титрование.....	139
<b>Библиографический список</b> .....	140

Учебное издание

**Никулина Алла Васильевна**  
**Кучменко Татьяна Анатольевна**

# **КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ**

Подписано в печать 11.2011. Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 8,8 . Тираж 250 экз. Заказ С-54

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»  
(ФГБОУ ВПО «ВГУИТ»)

Отдел полиграфии ФГБОУ ВПО «ВГУИТ»

Адрес университета и отдела полиграфии:

394036, Воронеж, пр.Революции, 19