

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

**Профессор кафедры аналитической
химии**

д.х.н. Иванова Алла Владимировна

Учебная литература

Основная литература

1. Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 ч. /В.П. Васильев. М.: Высшая школа, 1989. Ч.1. 320 с.
2. Основы аналитической химии: в 2 кн. /под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа, 1996. Кн.1. 383 с.; кн.2. 461 с.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: справ. изд. /Лурье Ю.Ю. М.: Химия, 1989. 448 с.

Дополнительная литература

4. Крешков А.П. Основы аналитической химии: в 3 кн. /А.П. Крешков. М.: Химия, 1971. Кн.2. 456 с.
5. Скуг Д. Основы аналитической химии: в 2 кн. /Д. Скуг, Д. Уэст. М.: Мир, 1979. Кн.1. 480 с.; Кн.2. 437 с.
6. Фритц Дж. Количественный анализ /Дж. Фритц, Г. Шенк. М.: Мир, 1978. 557 с.
7. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия: в 2 кн. /А.Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. М.: Химия, 1990. Кн.1. 480 с.; кн.2. 386 с.

Аналитическая химия – это наука о методах определения химического состава вещества и его структуры.

Предметом аналитической химии является разработка методов и практическое выполнение анализов, исследование теоретических основ аналитических методов, к которым относятся: изучение форм существования элементов и их соединений в различных средах и агрегатных состояниях, определение состава и устойчивости координационных соединений, оптических, электрохимических и других характеристик вещества, исследование скоростей химических реакций, определение метрологических характеристик методов

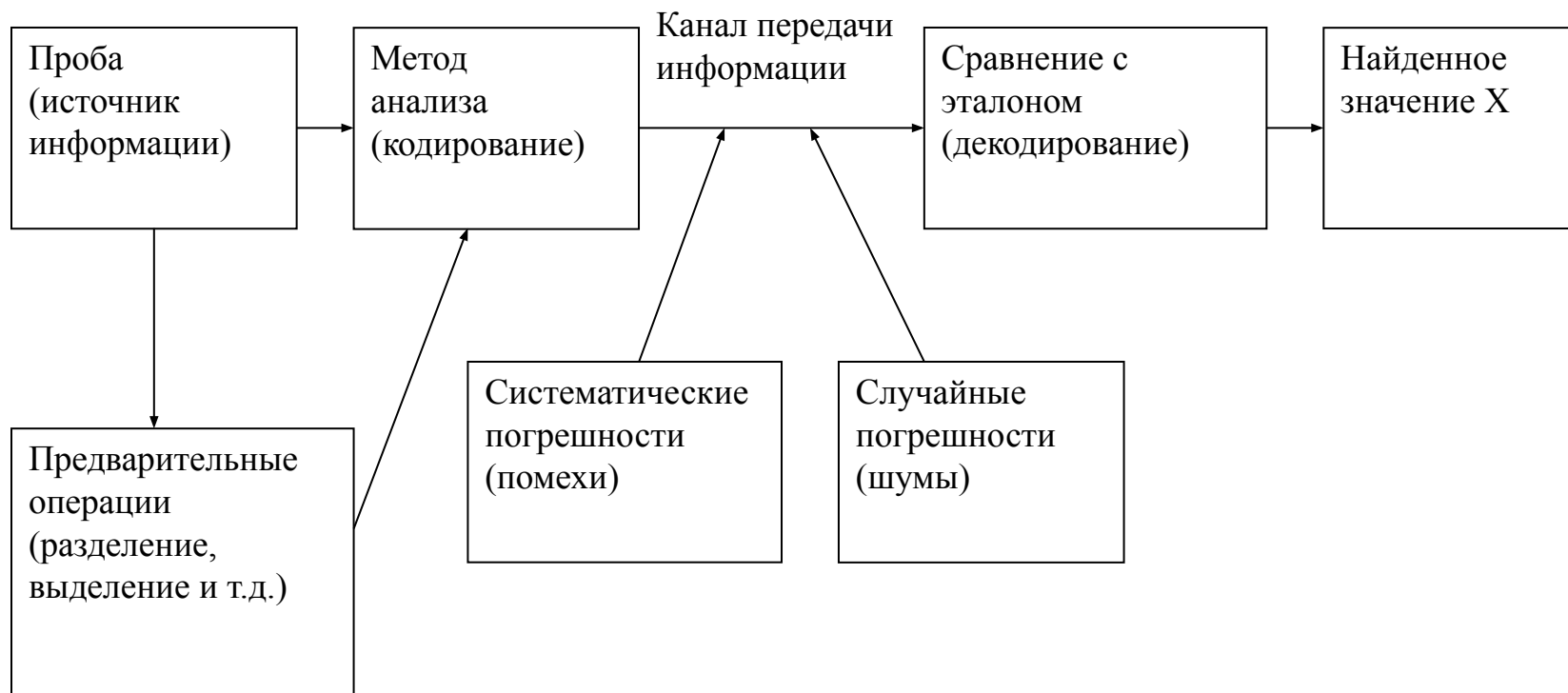
Объекты анализа – воды, воздух, почвы, косметика, лекарства, продукты питания, биология/медицина, и т.д.

Аналитический сигнал – есть среднее результатов измерения физической величины в заключительной стадии анализа функционально связанное с количественным содержанием определяемого компонента. Аналитический сигнал зависит от природы данного вещества/компонента и от его концентрации, т.е.
АС=f(C)

Анализ – процедура получения опытным путем данных об объекте.

Методы анализа (МА) основаны на принципах взаимодействия между материей и материей (хим. методы анализа) и между материей и энергией (физические и физико-химические методы анализа).

МА можно рассматривать как цепь передачи информации, источником которой является анализируемая проба.



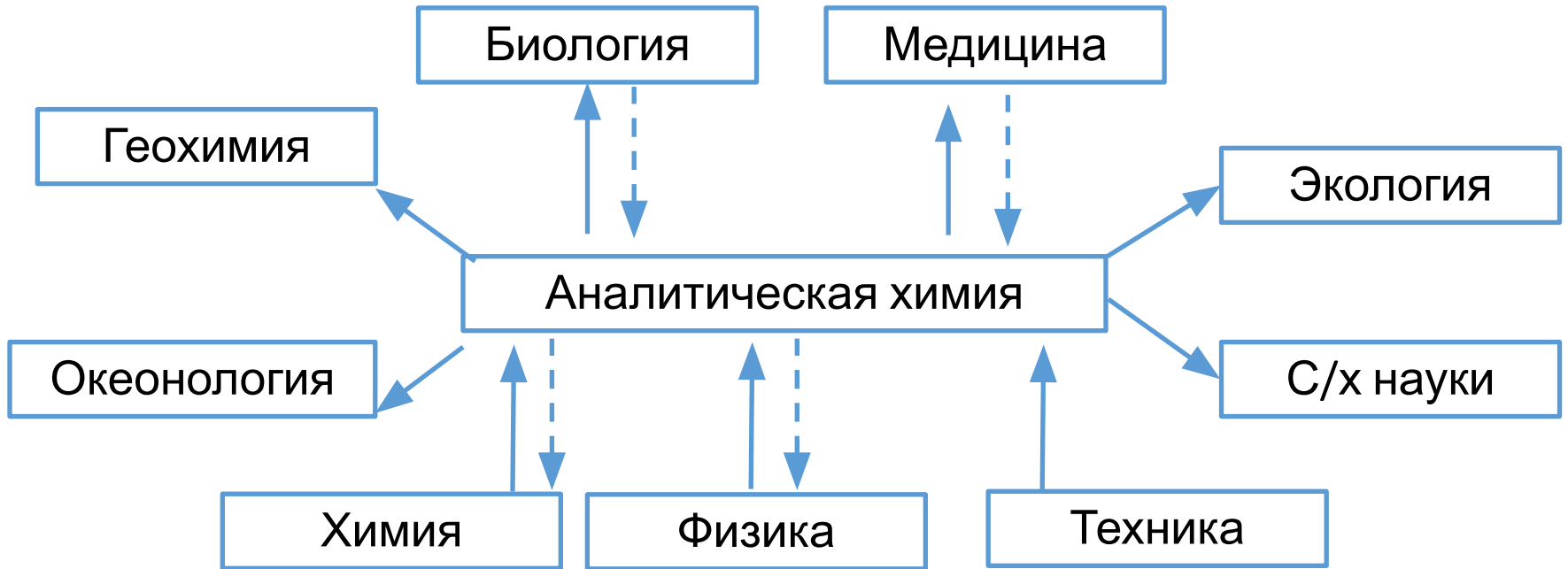
К МА предъявляются следующие требования:

1. Необходимая информация должна быть получена в возможно более короткий срок с возможно меньшими затратами.

2. Информация не должна быть искаженной (метод должен быть избирательным или специфичным по отношению к определяемым компонентам. Аналитический сигнал должен быть характеристическим по отношению к определяемому компоненту).

3. Получаемая информация должна быть точной, а чувствительность определения высокой. Случайные погрешности должны укладываться в определенные пределы. Систематические погрешности должны быть либо исключены, либо учтены.

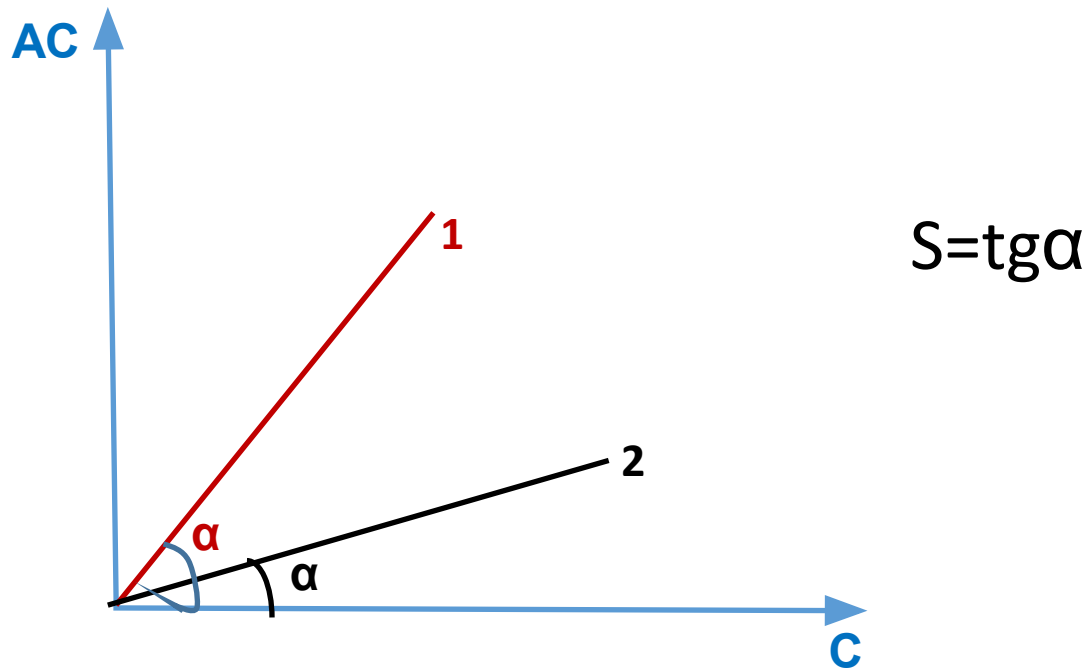
Место аналитической химии среди других отраслей знаний



ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

1. Чувствительность анализа

Чувствительность определяет наименьшее количество элемента, которое может быть обнаружено данным методом.



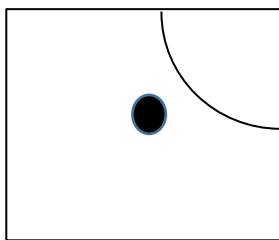
Аналитическая реакция тем чувствительней, чем меньшее количество вещества она позволяет обнаружить, т.е. чем меньше предел ее

2. Предел обнаружения

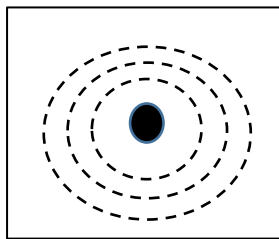
Предел обнаружения – наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью.

3. Точность (правильность и воспроизводимость)

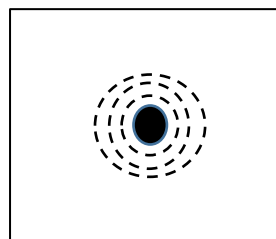
Точность анализа выражается значением относительной ошибки, которая не должна в большинстве случаев превышать 1–2%.



1



2

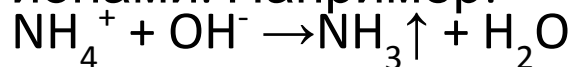


3

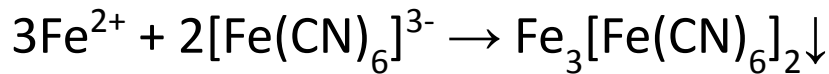
4. Избирательность (селективность)

Специфичность характеризует возможность обнаружения искомого элемента в присутствии других элементов .

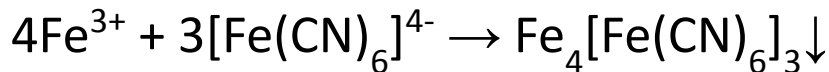
Специфической реакцией на данный ион называется такая реакция, которая позволяет обнаружить его в смеси с другими ионами. Например:



(запах аммиака или посинение индикаторной бумаги)



(синий, «турнбулева синь»)



(синий, «берлинская лазурь»)

Таких реакций немного и чаще приходится иметь дело с **селективными (избирательными) реакциями**, которые дают одинаковый или сходный эффект с несколькими ионами. Степень селективности таких реакций тем выше, чем меньше число ионов, с которыми они дают положительный результат. Предельный случай селективности – специфическая реакция.

Для повышения селективности применяют методы удаления мешающих ионов или их “маскировку”, используя реакции осаждения, окисления-восстановления и комплексообразования. Например, избежать мешающего действия ионов Fe^{3+} при обнаружении Co^{2+} по реакции с роданид-ионом можно осадив железо в виде гидроксида в аммиачной среде (при этом кобальт остается в растворе в виде аммиаката $[Co(NH_3)_6]^{2+}$), либо восстановив до Fe^{2+} , либо связав в прочный бесцветный комплекс $[FeF_6]^{3-}$ (маскировка).

5. Простота анализа

6. Возможность автоматизации

7. Стоимость

Классификация аналитических работ

I По виду анализа:

качественный и количественный.

Аналитическая химия



качественный анализ



количественный анализ

II Количественный можно разделить на:

Полный

Элементный

Вещественный (S, SO₂, K₂SO₄)

Фазовый

Структурный

Изотопный

III По существу решаемой задачи:

Валовый-локальный

Деструктивный-недеструктивный

Дискретный-непрерывный

Контактный-дистанционный

IV По цели направления различают

Производственный контроль

Арбитражный анализ

Контроль окружающей среды

Научные исследования

Производственный контроль подразделяют на

- экспресс-анализ (по ходу технологического процесса)

- маркировочный или контрольный анализ.

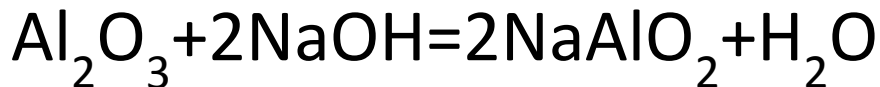
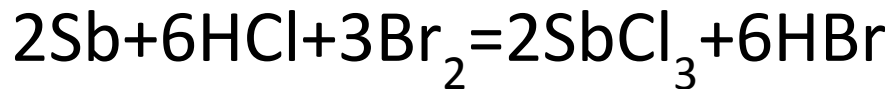
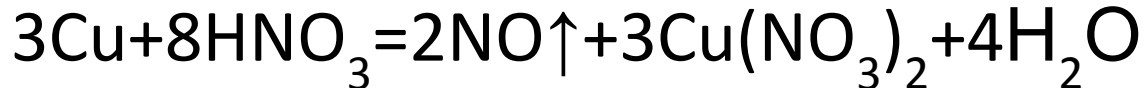
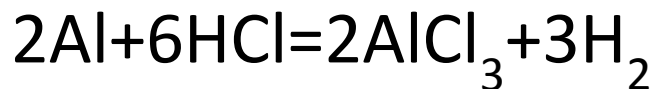
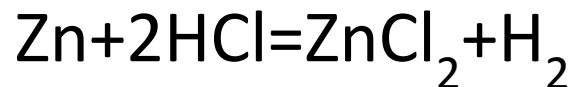
Группы методов анализа

- химические методы анализа
- физико-химические методы анализа
- физические методы анализа,
- Биологические методы анализа
- Гибридные

ЭТАПЫ АНАЛИЗА

- 1. Отбор представительной средней пробы.
- 2. Подготовка пробы, перевод ее в форму удобную для анализа.
- 3. Отделение или маскирование мешающих компонентов.
- 4. Перевод определяемого компонента в аналитически активную форму.
- 5. Измерение аналитического сигнала.
- 6. Вычисление и обработка результатов анализа.

Подготовка пробы, перевод её в анализируемую форму



Отделение или маскирование мешающих компонентов

- осаждение
- комплексообразование
- экстракция
- ионообменная хроматография
- электрохимическое разделение.

Наиболее приемлемый метод устанавливается при разработке методики анализа.

Например, избежать мешающего действия ионов Fe^{3+} при обнаружении Co^{2+} по реакции с роданид-ионом можно осадив железо в виде гидроксида в аммиачной среде (при этом кобальт остается в растворе в виде аммиаката $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), либо восстановив до Fe^{2+} , либо связав в прочный бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ (маскировка).

ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

- систематические, наличие и величина которых характеризует правильность метода анализа, а следовательно, и его результатов;
- случайные, величина которых определяет воспроизводимость данного метода.

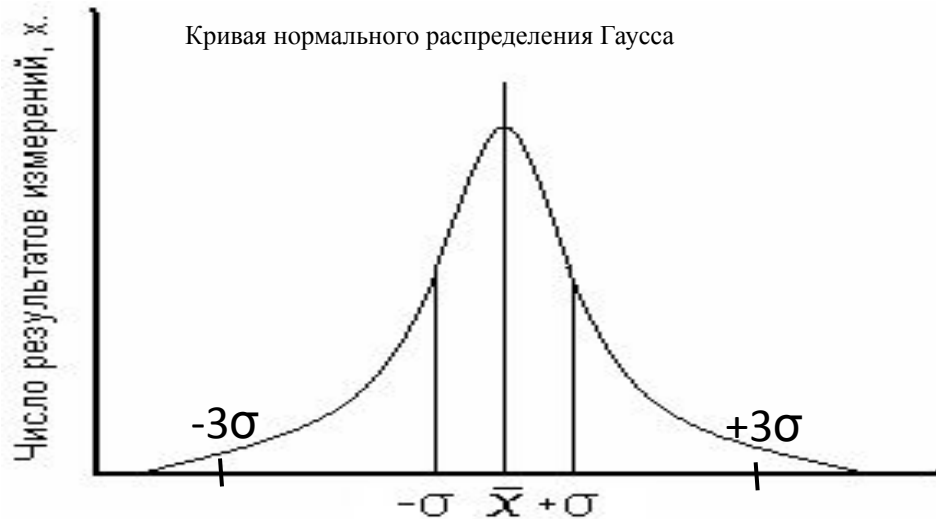
Абсолютная погрешность (Δ) отражает разность между измеренным и действительным или опорным значением, принятым за истинное:

$$\Delta = x_i - \mu_i$$

Относительная погрешность, %, есть отношение абсолютной погрешности к действительному значению:

$$\delta = (\Delta / \mu_i) \times 100\%$$

Генеральная совокупность — гипотетическая совокупность всех мыслимых результатов от $-\infty$ до $+\infty$;
выборочная совокупность (выборка) — реальное число (n) результатов, которое имеет исследователь.



Расстояние от точек перегиба до среднего значения называется стандартным отклонением σ
 σ характеризует рассеяние результатов измерений и воспроизводимость метода

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}},$$

$$\bar{x} = \sum x_i / n,$$
$$\bar{x} \rightarrow \mu$$

Воспроизводимость определяет вероятность того, что результаты последующих измерений окажутся в некотором заданном интервале, в центре которого находится среднее значение измеряемой величины.

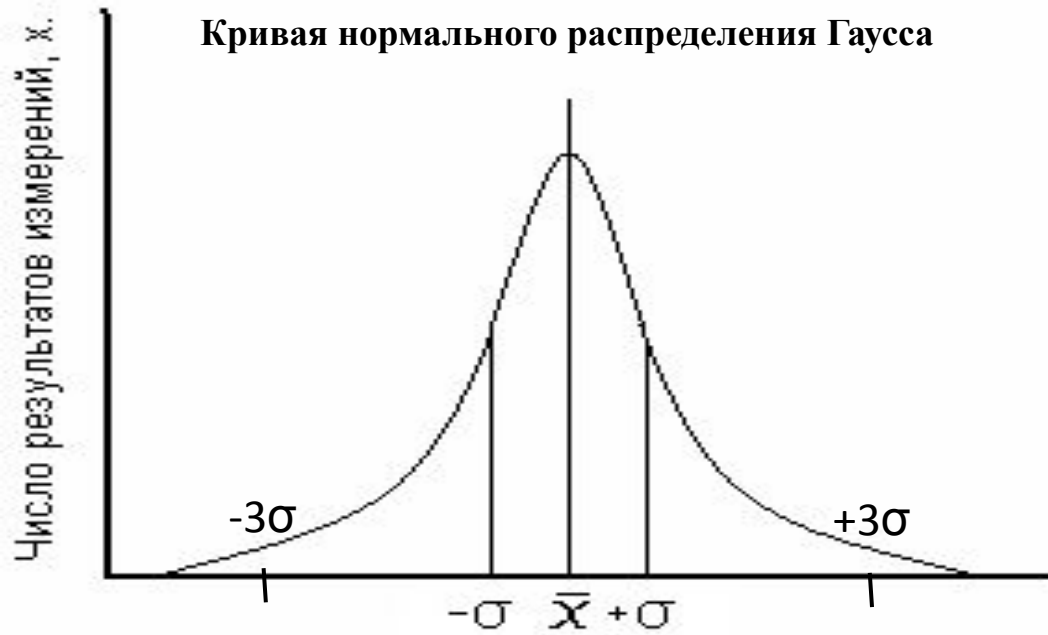
Правильность можно оценить величиной абсолютной или относительной погрешности.

Согласно закону распределения Гаусса при нормальном распределении результатов измерения около

30% этих результатов имеют величину отклонения ,
превышающую σ ,

5% отклонений, превышающих 2σ ,

0,3%, превышающих 3σ .



70% $\bar{X} - \sigma < X_i < \bar{X} + \sigma$	30% результатов имеют величину отклонения, превышающую σ ,
95% $\bar{X} - 2\sigma < X_i < \bar{X} + 2\sigma$	5% отклонений, превышающих 2σ ,
99,7% $\bar{X} - 3\sigma < X_i < \bar{X} + 3\sigma$	0,3%, превышающих 3σ .

Свойства кривой Гаусса:

1. Кривая симметрична, т.е. получение положительных и отрицательных результатов равновероятно
2. Чем больше погрешность, тем меньше вероятность получения результата близкого к среднему

Закон нормального распределения для обработки результатов химического анализа применяют только в том случае, если имеется большое число данных ($n > 50$).

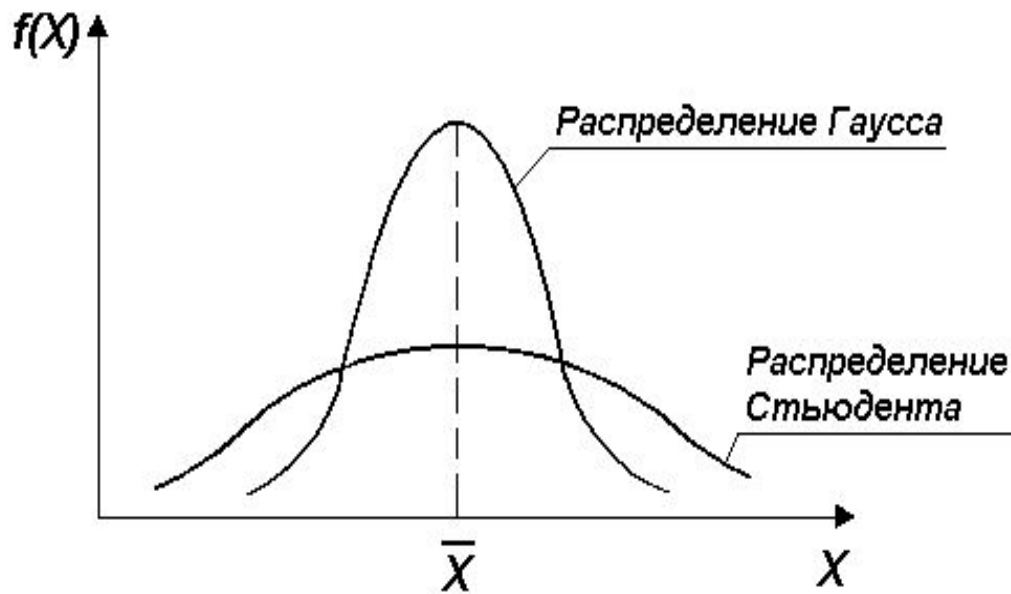
Закон нормального распределения неприменим для обработки малого числа измерений выборочной совокупности ($n < 20$).

Для обработки таких совокупностей в химическом анализе используют распределение Стьюдента, которое связывает между собой три основные характеристики:

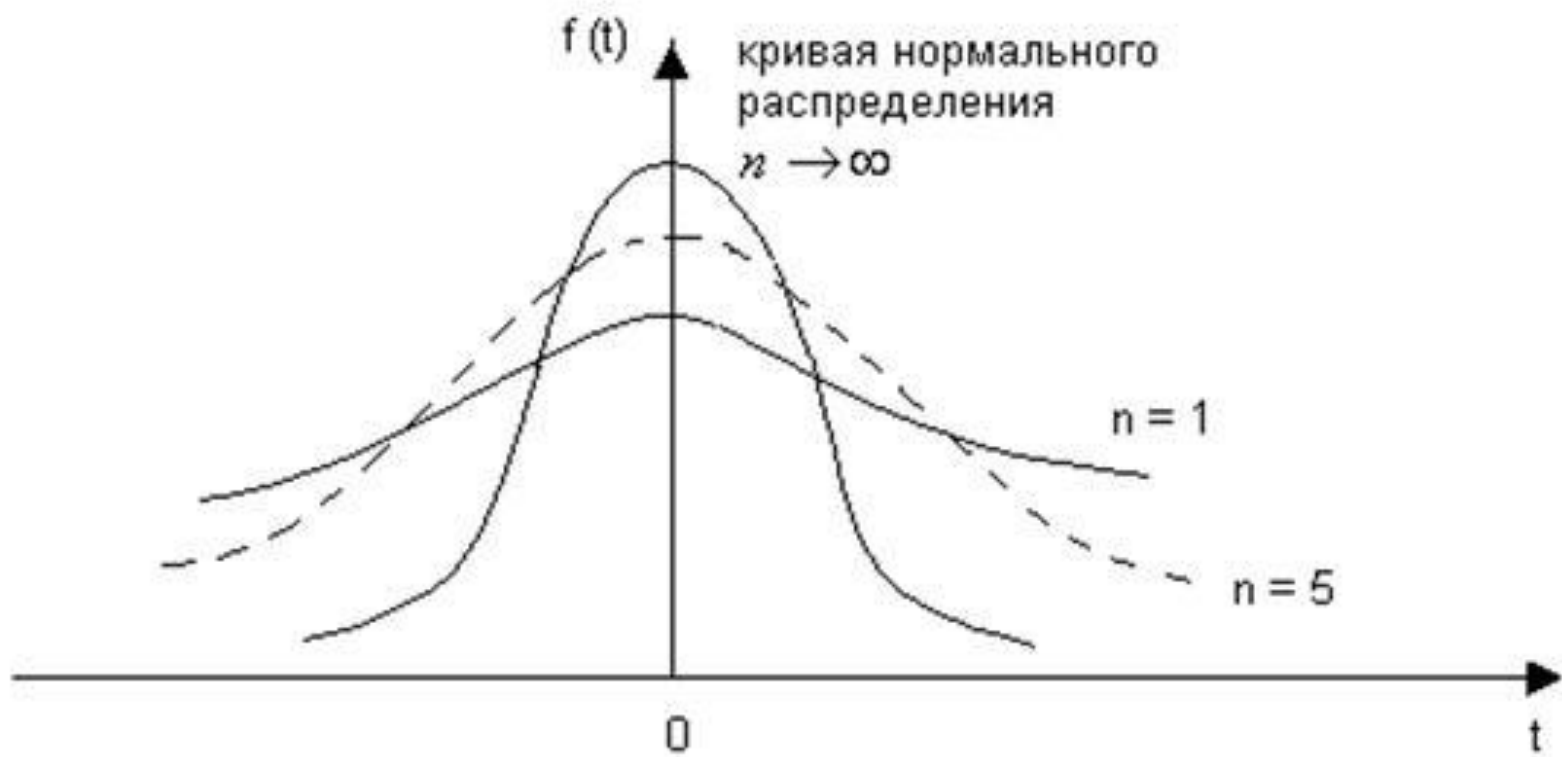
- ширину доверительного интервала
- соответствующую ему вероятность
- объем выборочной совокупности.

Стандартное отклонение S при этом числе измерений

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad \bar{x} \not\rightarrow \mu$$



где $n - 1 = f$ — число степеней свободы, т.е. число независимых отклонений от среднего результата, которые возможны внутри данной выборки после того как \bar{X} рассчитано



Границы достоверности при этом числе измерений определяются формулой $\bar{X} - tS < X_i < \bar{X} + tS$

где x_i – новое измерение, а t – коэффициент Стьюдента, зависимый от числа степеней свободы f и вероятности P .

Значения коэффициента Стьюдента
для расчета границ достоверности

Число измерений n	Степени свободы $n - 1$	Доверительная вероятность, %		
		90	95	99
2	1	6,31	12,71	63,66
3	2	2,92	4,30	9,92
4	3	2,35	3,18	5,84
5	4	2,13	2,78	4,60

Предположим, что по результатам 5 измерений была рассчитана величина S , тогда каждое новое измерение войдет в следующие границы достоверности:

С вероятностью $P=95\%$

$$\bar{X} - 2,78S < X_i < \bar{X} + 2,78S$$

С вероятностью $P=99\%$

$$\bar{X} - 4,60S < X_i < \bar{X} + 4,60S$$

Значения коэффициента Стьюдента для расчета границ достоверности

Число измерений n	Степени свободы $n - 1$	Доверительная вероятность, %		
		90	95	99
2	1	6,31	12,71	63,66
3	2	2,92	4,30	9,92
4	3	2,35	3,18	5,84
5	4	2,13	2,78	4,60

Оценка правильности Фишера (1925г) – Ноймана (1945)

Стандартное отклонение средней величины

Доверительный интервал - это интервал внутри которого с заданной вероятностью находится истинное значение.

$$x - \mu = \pm \delta$$

Степень надежности или доверительная вероятность – это число результатов из 100, которое попадает в данный доверительный интервал. Если в задаче не указан доверительный интервал, то по умолчанию берут $P=0,95$ или 95%

$$\delta = f(n, P, S)$$

Если провести несколько серий измерений одной и той же величины, определяя среднее значение для каждой серии (x_i), то стандартное отклонение среднего в этом

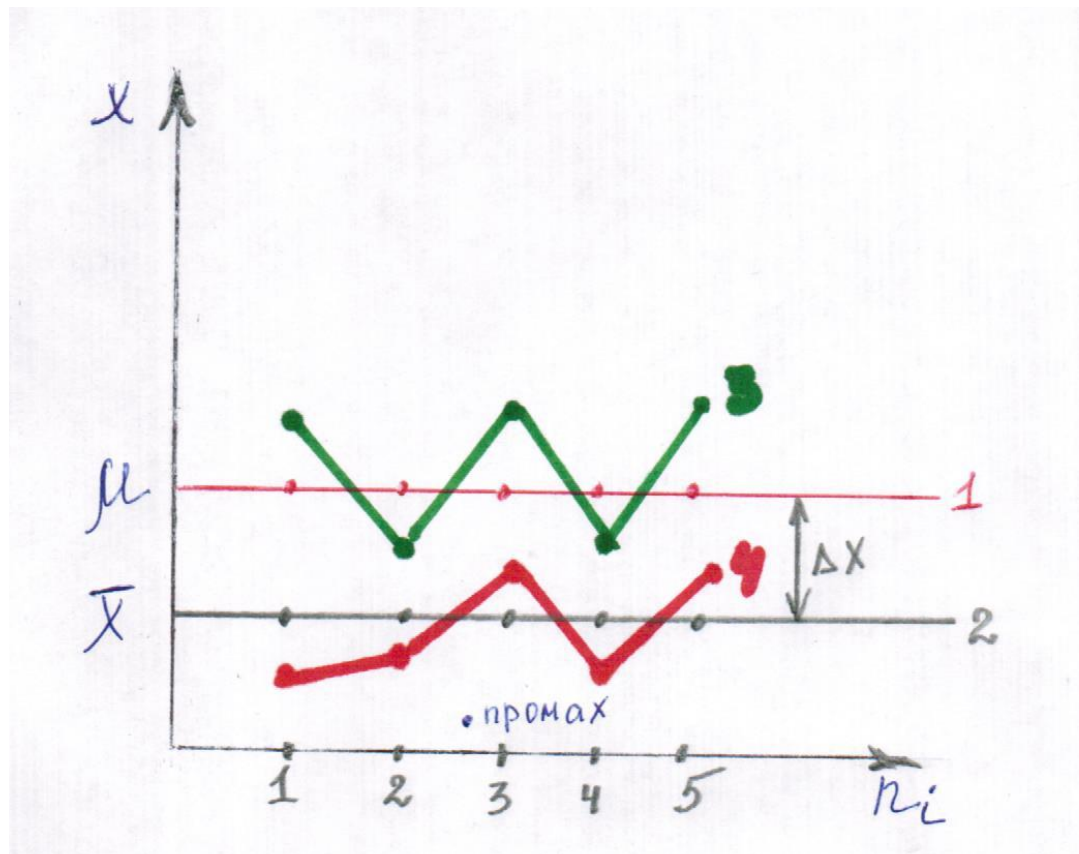
$$\delta = \frac{St}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}.$$

случае новое значение среднего будет лежать в следующих границах достоверности. Т.е. рассчитав δ можем найти величину доверительного интервала:

$$\bar{x} - \frac{t_{P,f} S}{\sqrt{n}} < x_m < \bar{x} + \frac{t_{P,f} S}{\sqrt{n}}.$$

Чем выше n , тем уже доверительный интервал.

Выявление грубых погрешностей



Значения Q-критерия для выявления грубых погрешностей анализа

Доверительная вероятность, P	Число измерений, n				
	3	4	5	6	7
0,90	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51
0,95	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59
0,99	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68

Пример. Четыре параллельных анализа образца железной руды дали следующие результаты: 36,05; 37,02; 37,12; 37,32 % Fe. Вызывает сомнение результат **36,05**.

Проведем расчет частного Q для этого сомнительного результата.

$$Q = (37,02 - 36,05) / (37,32 - 36,05) = 0,76.$$

При доверительной вероятности $P = 0,9$ величина табличного Q для $n = 4$ равна 0.76. Следовательно, сомнительный результат следует отбросить.

Сравнение экспериментально найденного среднего с истинным значением (нуль-гипотеза)

Критическое значение

$$(\bar{x} - \mu) = \pm \frac{St_{P,f}}{\sqrt{n}}$$

$$(\bar{x} - \mu) < \pm \frac{St_{P,f}}{\sqrt{n}}. \text{ систематическая погрешность отсутствует}$$

$$(\bar{x} - \mu) > \pm \frac{St_{P,f}}{\sqrt{n}}. \text{ допущена систематическая погрешность}$$

Пример. Для проверки титриметрического метода определения Са в известняке проанализировали стандартные образцы известняка, содержащие 30,15 % СаО. Средний результат четырех анализов равен 30,26 % СаО со стандартным отклонением 0,085 % СаО. Указывают ли данные на наличие систематической погрешности при доверительной вероятности 95 % ?

$$30,26 - 30,15 = 0,11 \% ; \quad 0,085 \cdot 3,18 / \sqrt{4} = 0,14 \% ; \quad 0,11 < 0,14.$$

Систематическая погрешность не выявлена.

Объединив данные нескольких анализов ($n=20$), установили, что объединенное значение $S = 0,094$ % СаО.

Критическое значение в этом случае оказалось равным $0,094 \cdot 1,96 / \sqrt{20} = 0,041$ %.

Систематическая погрешность при данном методе анализа присутствует,

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Принципы и методы качественного химического анализа.

аналитические реакции

реакции разделения
(отделения)

реакции обнаружения
(открытия)

дробный метод

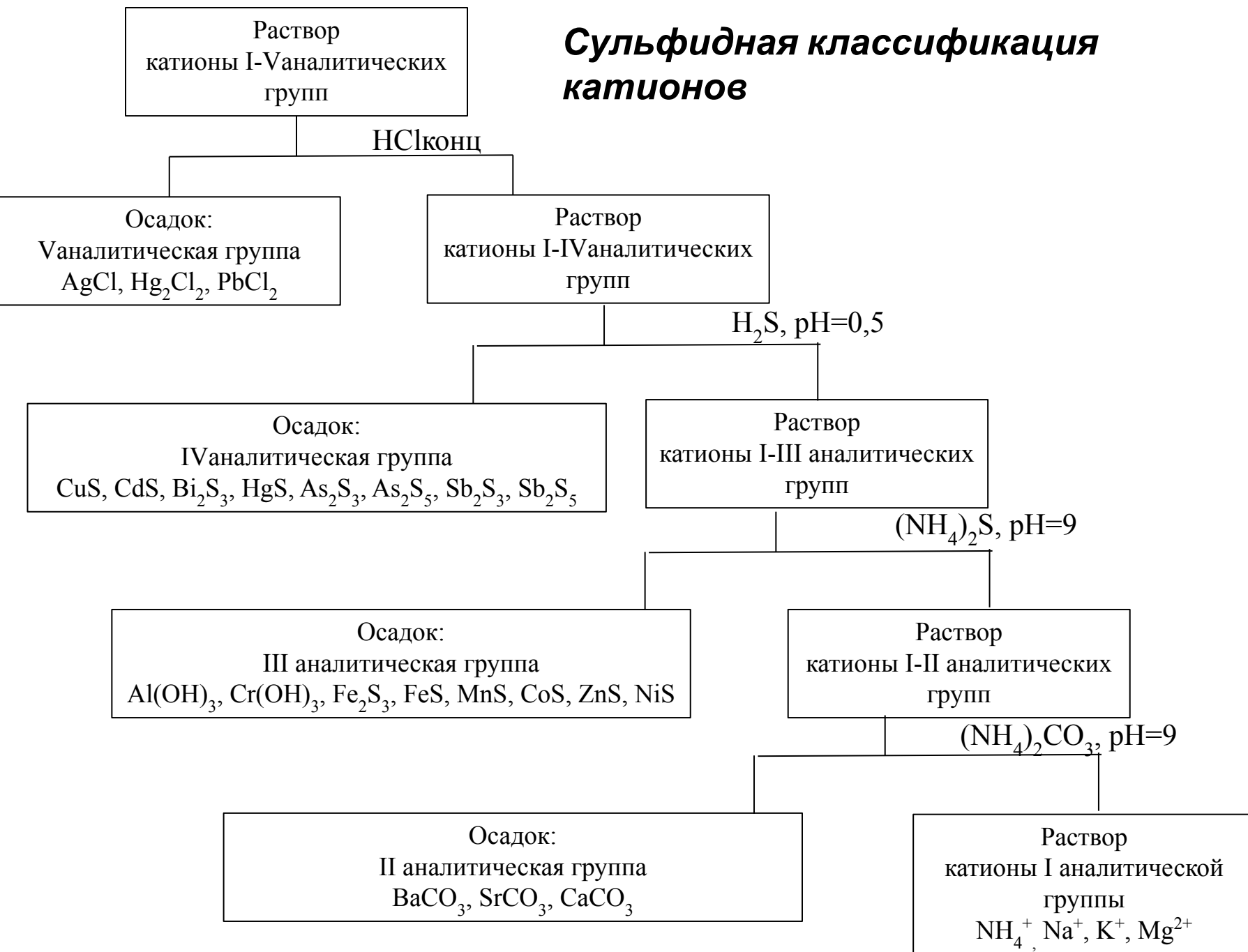
систематический ход анализа.

групповые реагенты

Требования к групповым реагентам

- групповой реагент должен осаждать отделяемые ионы практически полностью, то есть их концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} моль/л;
- полученный после действия группового реагента осадок должен легко переводиться в раствор (растворятся в кислотах, щелочах, растворах комплексообразователей и т.д.);
- избыток группового реагента не должен мешать обнаружению ионов, оставшихся в растворе.

Сульфидная классификация катионов



Основные принципы количественных определений в химических методах анализа.



X – определяемый компонент

R – реактив

P – продукт реакции.

Количественный эффект реакции может быть определен:

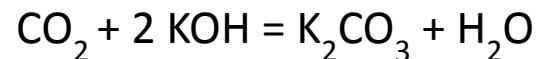
1. путем определения количества продукта реакции P
2. путем определения количества реактива R, затраченного на реакцию
3. измерением каких-либо изменений параметров системы, связанных непосредственно с определяемым компонентом X.

К первой группе методов относится гравиметрический (или массометрический) анализ.

Ко второй группе относится титриметрический анализ

К третьей некоторые виды газового анализа.

Например, возьмем процесс поглощения углекислого газа щелочью:



КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ, КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

C_A – общая аналитическая концентрация компонента А, общее содержание компонента.

$[A]$ - равновесная концентрация, т.е. концентрация конкретной формы.

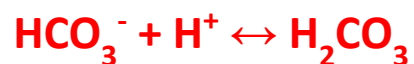
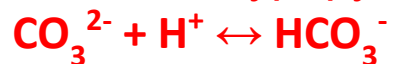
a_A – активность компонента А, т.е. это та эффективная или действующая концентрация компонента, в соответствии с которой компонент проявляет себя в растворе.

Общая или аналитическая концентрация складывается из всех равновесных концентраций компонентов реакции $C = \Sigma []$

Например,:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ - основная реакция растворения карбоната

конкурирующие реакции,



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

общее уравнение материального баланса

$$C = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$[A] = \alpha_A C_A$$

α_A – молярная доля, которая характеризует глубину протекания конкурирующих реакций, $0 < \alpha_A < 1$.

Если $\alpha_A = 1$, то конкурирующие реакции не протекают и равновесная концентрация равна общей.

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a2}}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] \times \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a2}}}{K_{a1}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a1} \times K_{a2}}$$

$$C = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$C = [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a1} \times K_{a2}}$$

$$\frac{C}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \times K_{a2}}$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C}$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{K_{a1} \times K_{a2} + K_{a1} \times [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

$$\alpha_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_{a1} \times [\text{H}^+]}{K_{a1} \times K_{a2} + K_{a1} \times [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \times K_{a2} + K_{a1} \times [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

материальный баланс при ступенчатом комплексообразовании, например, Fe^{3+} и избыток NaF

$$C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeF}^{2+}] + [\text{FeF}_2^+] + \dots + [\text{FeF}_6^{3-}]$$

Активность $a_A = f[A]$ (f – коэффициент активности)

В идеальной системе $a_A = [A] = C_A$.

Энергия взаимодействия всех частиц $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$.

В реальной системе $a_A < [A]$.

Мерой напряженности такого электростатического поля является ионная сила раствора и энергия взаимодействия всех частиц различна

$$E_{AA} \neq E_{BB} \neq E_{AB}.$$

$$j = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$$

0,1M Na₂SO₄ $j = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = \frac{1}{2} \cdot 0,6 = 0,3.$

Уравнение Дебая и Хюккеля:

j от 0,01 до 0,1

$$\lg f_i = -\frac{0,5 \cdot z_i^2 \sqrt{j}}{1 + \sqrt{j}}, \quad \lg f_{\pm} = -\frac{0,5 \cdot z_A z_K \sqrt{j}}{1 + \sqrt{j}}$$

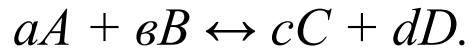
где z_i, z_K, z_A соответственно заряды иона, катиона и аниона.

$j < 0,01$:

$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{j} \quad \lg f_{\pm} = -0,5 z_A z_K \sqrt{j}.$$

$$a_A = f_A [A] = f_A \alpha_A C_A$$

Химическое равновесие в гомогенных системах.



Закон действующих масс в кинетической форме (основное уравнение кинетики) гласит, что скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Это положение сформулировано в 1867 году норвежскими учёными К. Гульдбергом и П. Вааге. Для элементарной химической реакции:

$$V_{AB} = K_1 [A][B]; \quad V_{CD} = K_2 [C][D]; \quad V_{AB} = V_{CD};$$

$$K_1 / K_2 = [C][D] / [A][B] = K_c,$$

где K_1 и K_2 – константы скоростей; $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации исходных веществ (A , B) и продуктов реакции (C , D); K_c – концентрационная константа равновесия, которая характеризует полноту протекания реакции.

Закон действующих масс в термодинамической форме для идеальных систем в состоянии равновесия отношение произведений концентраций продуктов реакции в степенях равных стехиометрическим коэффициентам и произведению исходных веществ, также в степенях равных стехиометрическим коэффициентам есть величина постоянная при данной температуре, давлении и растворителе.



$$c\mu_c + d\mu_d - a\mu_a - b\mu_b = 0,$$

где μ_i – химический потенциал, характеризующий состояние i -го компонента в растворе.

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}.$$

Для системы в условиях равновесия

$$\sum n_i \mu_i = \Delta G = 0.$$

$$K_T = \frac{\alpha_C^c \times \alpha_D^d}{\alpha_A^a \times \alpha_B^b}$$

$K_T = f(T, P, \text{растворитель})$

При $K > 1$ реакция протекает в прямом направлении

При $K < 1$ в обратном направлении.

Значение этой константы позволяет оценить направление и глубину протекания химической реакции.

Активность связана с химическим потенциалом уравнением Льюиса:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

где μ_i^0 - величина μ_i при активности, равной единице: $a_i = 1$.

Таким образом, из уравнения равновесия имеем

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT \ln a_C^c - RT \ln a_D^d + RT \ln a_A^a + RT \ln a_B^b,$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_T.$$

$$K_T = \frac{\alpha_C^c \times \alpha_D^d}{\alpha_A^a \times \alpha_B^b} f(T, P)$$

$$K_C = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} f(T, P, j)$$

$$K_y = \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b} f(T, P, j, \alpha)$$

$$K_y = \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b} = \frac{[C]^c / \alpha_C^c \times [D]^d / \alpha_D^d}{[A]^a / \alpha_A^a \times [B]^b / \alpha_B^b} = K_C \times \frac{\alpha_A^a \times \alpha_B^b}{\alpha_C^c \times \alpha_D^d}$$

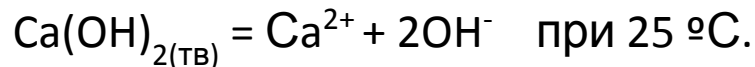
$$= K_T \times \frac{f_A^a \times f_B^b \times \alpha_A^a \times \alpha_B^b}{f_C^c \times f_D^d \times \alpha_C^c \times \alpha_D^d}$$

$$\lg K_y = \lg K_C - \sum v_i \lg \alpha_i = \lg K_T - \sum v_i \lg \alpha_i - \sum v_i \lg f_i$$

При выполнении расчетов следует руководствоваться следующими факторами:

- Если влиянием конкурирующих реакций можно пренебречь, то $\alpha=1$ и $K_y = K_c$. В этом случае необходим учет только электростатических взаимодействий;
- Если же можно пренебречь и электростатическими взаимодействиями, например, в очень разбавленных растворах, то $K_y = K_c = K_T$;
- Влияние электростатических взаимодействий сказывается намного слабее химических. Различие в величинах K_T и K_c редко различаются более чем на 1-2 порядка, тогда как различие K_c и K_y может различаться на 10 и более порядков.

Пример. Вычислить константу равновесия для реакции



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{Ca}^{2+}) + 2\Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{OH}^-) - \Delta G^\circ_{\text{обр}}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{ТВ}};$$

$$\Delta G^\circ = -132,18 + 2(-37,59) - (-214,3) = 6,94 \text{ Ккал};$$

$$\Delta G = -RT \ln K_T; \quad 6,94 = -0,001987 \cdot 298 \ln K_T;$$

$$\ln K_T = -6,94 / 0,001987 \cdot 298 = -11,7; \quad \lg K_T = -11,7 / 2,303 = -5,1.$$

$$K_T = 8 \cdot 10^{-6} \text{ (произведение растворимости Ca(OH)}_2\text{)}.$$

Пример. Определить равновесные концентрации A , B , C в реакции $A + B = C$, если к 0,1 моль A добавить 0,1 моль B и раствор разбавить до литра. Оценить процент протекания реакции. Константа равновесия $K_c = 10^9$.

$$A = 0,1 \text{ моль/л} \quad [A] = x$$

$$B = 0,1 \text{ моль/л} \quad [B] = x$$

$$C = 0,0 \text{ моль/л} \quad [C] = 0,1 - x$$

При такой константе равновесия можно полагать, что равновесная концентрация продукта реакции $[C] \approx 0,1$ моль/л, тогда $K_c = [C] / [A][B] = 0,1/x^2$ моль/л.

Следовательно, $[A] = [B] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[C] \approx 0,1$ моль/л.

$\delta = (10^{-5}/10^{-1}) \cdot 100\% = 0,01\%$. Реакция идет на 99,99%.

Задача. Рассчитайте равновесную концентрацию $[\text{HCO}_3^-]$ в 0,10 М растворе карбоната аммония при $\text{pH} = 9$.

Решение. Запишем уравнение материального баланса:

$c_{\text{CO}_3^{2-}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$. Выразим равновесную концентрацию угольной кислоты и карбонат-иона через искомую концентрацию гидрокарбонат-иона. Для этого воспользуемся выражениями для констант кислотности H_2CO_3 :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{K_1^a} \qquad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{HCO}_3^-]K_2^a}{[\text{H}^+]}$$

$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]K_2^a}{[\text{H}^+]} + [\text{HCO}_3^-] + \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{K_1^a}. \text{ После преобразований:}$$

$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = [\text{HCO}_3^-] \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]^2 + K_1^a[\text{H}^+] + K_1^aK_2^a}{K_1^a[\text{H}^+]} \right), \text{ отсюда:}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{c_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot K_1^a[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1^a[\text{H}^+] + K_1^aK_2^a} = \frac{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-9} \cdot 0,1}{10^{-18} + 4,5 \cdot 10^{-7} + 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11}} = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

Задача. Запишите уравнение материального баланса для атомов серебра и азота в растворе аммиаката серебра (*гидролизом пренебречь*).

Решение. В растворе аммиаката серебра присутствуют следующие формы:

Ag^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, поэтому

$$c_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$c_{\text{N}} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+].$$

Пример. Определить влияние ионной силы на две константы диссоциации двухосновной кислоты H_2A .

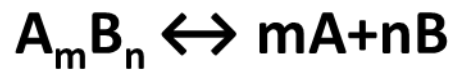
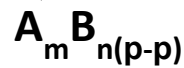
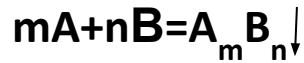


$$\lg K_c' = \lg K_T' - \lg f_{\text{H}^+} - \lg f_{\text{HA}^-} + \lg f_{\text{H}_2\text{A}} = \lg K_T' + 0,5\sqrt{j} + 0,5\sqrt{j} + 0 = \lg K_T' + \sqrt{j}.$$

$$\lg K_c'' = \lg K_T'' - \lg f_{\text{H}^+} - \lg f_{\text{A}^{2-}} + \lg f_{\text{HA}^-} = \lg K_T'' + 0,5\sqrt{j} + 0,5 \cdot 4\sqrt{j} - 0,5\sqrt{j} = \lg K_T'' + 2\sqrt{j}.$$

Влияние ионной силы на вторую константу диссоциации кислоты возрастает

РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ



$$K_T = \frac{a_A^m \times a_B^n}{a_{A_m B_n}}$$

$$a_A^m \times a_B^n = K_T = \text{ПР}(A_m B_n)$$

$$K_c = \text{ПР}_c = [A]^m [B]^n$$

$$K_y = \text{ПР}_y = C_A^m C_B^n$$

$$\text{ПР}_c = \frac{\text{ПР}_T}{f_A^m \times f_B^n}$$

$$\text{ПР}_y = \frac{\text{ПР}_c}{\alpha_A^m \times \alpha_B^n} = \frac{\text{ПР}_T}{\alpha_A^m \times \alpha_B^n \times f_A^m \times f_B^n}$$

$a_{A^m} \times a_{B^n} > \text{ПР}(A_m B_n)$ **выпадение осадка**

$a_{A^m} \times a_{B^n} < \text{ПР}(A_m B_n)$ **растворение осадка**

Пример. При смешении раствора BaCl_2 с концентрацией $[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-5}$ моль/л и раствора H_2SO_4 с концентрацией $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-7}$ моль/л осадок выпадать не будет, так как их произведение концентраций дает величину $10^{-5} \cdot 10^{-7} = 10^{-12}$ меньшую, чем $\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$.

При концентрации ионов $[\text{Ba}^{2+}]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ порядка 10^{-4} моль/л будет происходить осаждение сульфата бария до тех пор, пока в осадок не перейдет $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5} = 9 \cdot 10^{-5}$ моль. В растворе останется недоосажденная часть, равная $1 \cdot 10^{-5}$ моль, т.е. отвечающая растворимости сульфата бария в данных условиях.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И РАСТВОРИМОСТЬ

В условиях динамического равновесия между твердой фазой и раствором растворимость осадка L_M , моль/л, определяется выражением

$$L_M = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ГП}}{m^m n^n}},$$

где m и n – стехиометрические коэффициенты молекулярной формы осажденного соединения.

Так, если в 1 л насыщенного раствора $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ растворено L_M молей, то концентрация ионов $[\text{Ca}^{2+}]$ будет составлять $3L_M$ моль/л, а $[\text{PO}_4^{3-}]$ $2L_M$ моль/л. В этом случае произведение растворимости можно записать:

$$\text{ГП}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = [3L_M]^3 [2L_M]^2 = 3^3 2^2 L_M^{(3+2)}.$$

Откуда
$$L_M = \sqrt[5]{\frac{3 \cdot 10^{-33}}{3^3 2^2}} = \sqrt[5]{2,78 \cdot 10^{-35}} = 10^{-6,9} \text{ моль/л.}$$

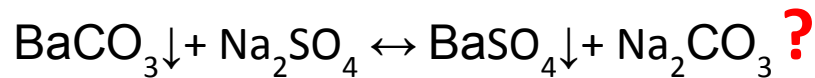
Для бинарных электролитов типа AgCl

$$L_M = \sqrt{\text{ГП}} \text{ моль/л.}$$

Если принимать в расчет так называемую суммарную (граммовую) растворимость L_S , г/л, то она будет равна молярной, умноженной на молекулярную массу осадка:

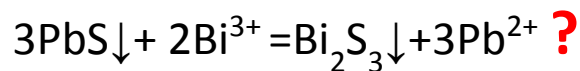
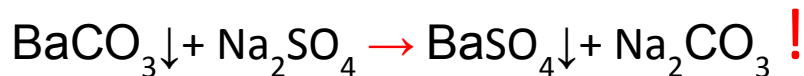
$$L_S = L_M M.$$

РАВНОВЕСИЕ В РЕАКЦИЯХ МЕЖДУ ОСАДКАМИ

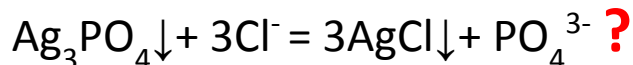


$$K = [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{SO}_4^{2-}].$$

$$K = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПР}(\text{BaCO}_3) / \text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 5,1 \cdot 10^{-9} / 1,1 \cdot 10^{-10} = 46,4.$$



$$K = [\text{Pb}^{2+}]^3 / [\text{Bi}^{3+}]^2 = [\text{Pb}^{2+}]^3[\text{S}^{2-}]^3 / [\text{Bi}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3 = \text{ПР}^3(\text{PbS}) / \text{ПР}(\text{Bi}_2\text{S}_3) = (2,5 \cdot 10^{-27})^3 / (1 \cdot 10^{-97}) = 1,56 \cdot 10^{17}.$$

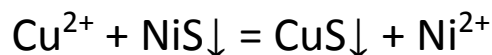


$$K = [\text{PO}_4^{3-}] / [\text{Cl}^-]^3 = \text{ПР}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) / \text{ПР}^3(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-20} / (1,8 \cdot 10^{-10})^3 = 7,3 \cdot 10^9.$$

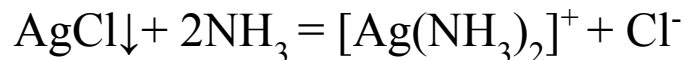
По величине ПР осадки располагают в определенные ряды (ряд гидроокисей, карбонатов, сульфидов, фосфатов, хроматов и т.д.).

В соответствии с правилом рядов каждый член ряда, взятый в виде осадка, при действии на любой последующий член ряда, взятый в виде раствора соли, выделяет из него соответствующий осадок, сам переходя в раствор.

$$\text{ПР}(\text{NiS}) = 3 \cdot 10^{-21}; \quad \text{ПР}(\text{CuS}) = 3,2 \cdot 10^{-38},$$



КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И РАСТВОРИМОСТЬ

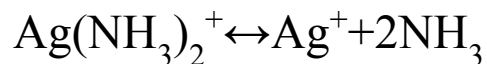


$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10},$$

константа нестойкости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $K_{\text{H}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$,

$$K = \text{ПР}(\text{AgCl}) / K_{\text{H}} = 1,78 \cdot 10^{-10} / 6,8 \cdot 10^{-8} = 1,6 \cdot 10^{-3}.$$

В присутствии децимолярного избытка аммиака концентрация серебра в растворе в соответствии с уравнением



$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{H}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / [\text{NH}_3]^2 = 6,8 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-1} / [2 \cdot 10^{-1}]^2 = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л},$$

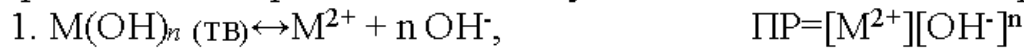
т.е. меньше равновесной концентрации, соответствующей насыщенному раствору и составляющей $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

В этих условиях равновесие $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ сдвинется вправо, в сторону образования свободных ионов серебра и осадок AgCl будет растворяться.

Для растворения 0,1М AgCl в одном литре потребуется создать концентрацию аммиака 2,6 моль/л.

РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

Для определения растворимости гидроксидов металлов следует рассматривать два равновесия. Первое равновесие – равновесие между осадком и насыщенным раствором этого осадка



Второе равновесие связано с диссоциацией воды в водном растворе:



Если гидроксид достаточно растворим, то $[OH^-] \gg [H_3O^+]$ и в растворе доминирует равновесие 1.

Растворимость гидроксида металла в этом случае определяется по уравнению.

$$L_M = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m n^n}}.$$

При низкой растворимости гидроксида $[OH^-] = [H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л в растворе доминирует равновесие 2. В этом случае растворимость определится из уравнения

$$L_M = [M^{m+}] = \frac{\text{ПР}}{[OH^-]^n} = \frac{\text{ПР}}{(1 \cdot 10^{-7})^n}.$$

Пример Для гидроксида кальция произведение растворимости $\text{ПР}(Ca(OH)_2) = 5,5 \cdot 10^{-6}$, т.е. гидроксид достаточно растворим, тогда

$$L_M = \sqrt[3]{\frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{4}} = \sqrt[3]{1,375 \cdot 10^{-6}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

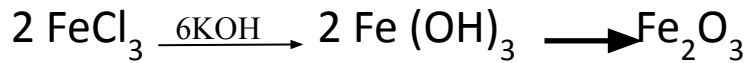
Пример. Для гидроксида трехвалентного железа $\text{ПР}(Fe(OH)_3) = 4 \cdot 10^{-38}$.

В данном случае в растворе доминирует равновесие 2. Следует принять, что $[OH^-] = [H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-7}$

$$\text{и } L_m = \frac{4 \cdot 10^{-38}}{(1 \cdot 10^{-7})^3} = 4 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

При решении по другому уравнению получаем растворимость, равную $2 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Гравиметрический анализ (ГМА)



$$\omega\% = \frac{FW}{m} \times 100\%$$

Где m – масса пробы в г.

W- весовая форма в г.

F – фактор пересчета или аналитический множитель.

Фактор пересчета – это отношение молекулярной массы определяемого вещества к молекулярной массе весовой формы.

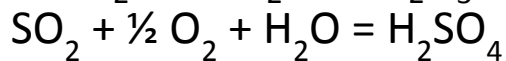
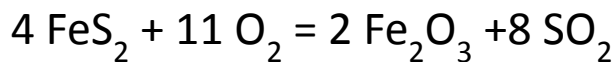
$$F = \frac{M_{o.в.}}{nM_{в.ф.}}$$

m,n – коэффициенты для того, чтобы уравнивать количества атомов или молекул определяемого вещества в числителе и знаменателе.

Задача: Определить содержание пирита (FeS_2) в руде, если из навески руды $m=0,2$ г получена весовая форма $W_{\text{BaSO}_4}=0,3$ г.

Решение:

I этап – окисление и растворение



II этап – осаждение

Полученный осадок отфильтровали, промыли, прокалили и получили W_{BaSO_4}



$$F = \frac{M_{\text{FeS}_2}}{2 \times M_{\text{BaSO}_4}} = 0,257$$

↗ 2 атома
↘ 1 атом

$$\omega\% = \frac{0,257 \times 0,3}{0,2} \times 100\% = 37,5\%$$

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Массовая доля растворённого вещества w - это безразмерная величина, равная отношению массы растворённого вещества к общей массе раствора m :

$$W = \frac{m_{\text{в}}}{m} \times 100\%$$

Пример: Сколько грамм сульфата натрия и воды нужно для приготовления 300 г 5% раствора?

Решение:

$$m_{\text{в}} = \frac{W \times m}{100} = \frac{5 \times 300}{100} = 15 \text{ г}$$

Молярная концентрация $C_{\text{М}}$ показывает, сколько моль растворённого вещества содержится в 1 литре раствора.

$$C_{\text{М}} = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V}$$

Пример

Какую массу хромата калия K_2CrO_4 нужно взять для приготовления 1,2 л 0,1 М раствора?

Решение:

$$m_{(\text{K}_2\text{CrO}_4)} = C_{(\text{K}_2\text{CrO}_4)} \times V \times M_{(\text{K}_2\text{CrO}_4)} = 0,1 \text{ моль/л} \times 1,2 \text{ л} \times 194 \text{ г/моль} = 23,3 \text{ г.}$$

Молярная концентрация эквивалента (нормальность) раствора обозначает число грамм-эквивалентов данного вещества в одном литре раствора или число миллиграмм-эквивалентов в одном миллилитре раствора.

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

$$C_{1/z} = \frac{n_{1/z}}{V} = \frac{m}{M_{1/z} \times V}$$

ПЕРЕСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ ИЗ ОДНИХ ЕДИНИЦ В ДРУГИЕ

$$C_M = \frac{W \times \rho \times 10}{M}$$

$$C_{1/z} = \frac{W \times \rho \times 10}{M_{1/z}}$$

Пример: Какова молярная и молярная эквивалентная концентрации 12%-ного раствора серной кислоты, плотность которого $\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$?

Решение:

12г ————— 100г

хг ————— 1000г

$$C_M = \frac{12 \times 1,08 \times 10}{98}$$

$$C_{1/z} = \frac{12 \times 1,08 \times 10}{49}$$

СМЕШИВАНИЕ РАСТВОРОВ С РАЗНЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ

Пример:

Определите концентрацию раствора, полученного при сливании 150 г 30%-го и 250 г 10%-го растворов какой-либо соли.

Дано:

$m_1 = 150$ г, $m_2 = 250$ г, $W_1 = 30\%$, $W_2 = 10\%$. Найти: W_3 .

Решение

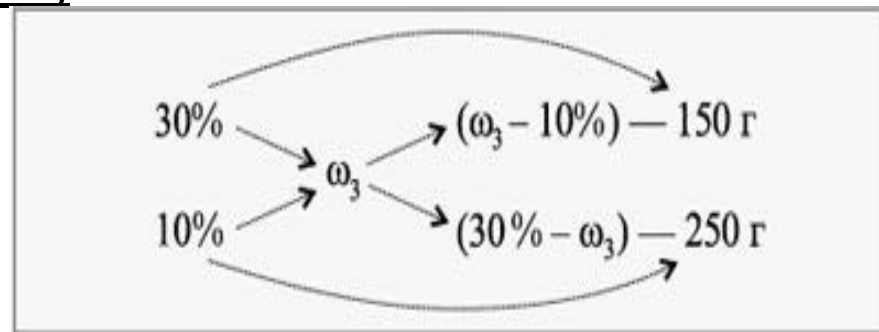
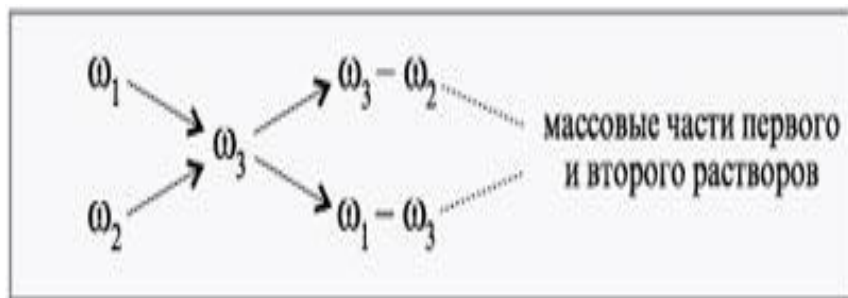
Способ алгебраический: $m_1 \times W_1 + m_2 \times W_2 = W_3 \times (m_1 + m_2)$.

$W_3 = (m_1 \times W_1 + m_2 \times W_2) / (m_1 + m_2)$.

В результате находим:

$W_3 = (150 \times 30 + 250 \times 10) / (150 + 250) = 17,5\%$.

Способ- правило креста (конверт Пирсона).



$(W_3 - 10) / (30 - W_3) = 150 / 250$.

Тогда $(30 - W_3) \times 150 = (W_3 - 10) \times 250$,

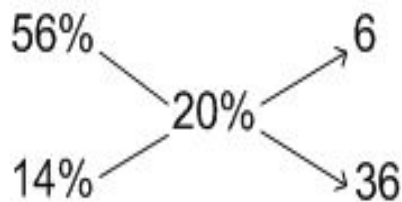
$7000 = 400 \times W_3$,

$W_3 = 7000 / 400 = 17,5\%$.

Пример:

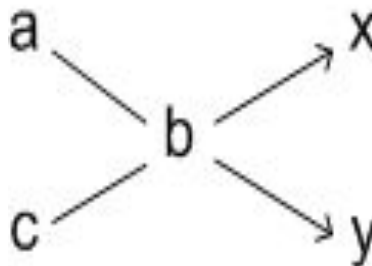
В каком соотношении по массе необходимо смешать 14% раствор и 56% раствор H_2SO_4 , чтобы приготовить 20% раствор?

Решение:



14%-го раствора H_2SO_4 потребуется 36 мл, а 56% раствора - 6 мл.
Окончательное соотношение растворов: $56\%/14\% = 1/6$.

РАЗБАВЛЕНИЕ РАСТВОРА



Пример:

Определите массу 3%-ного раствора пероксида водорода, который можно получить разбавлением водой 50 г его 30%-ного раствора.

Решение:

$$m_1(\text{раствор}) / m_2(\text{раствор}) = W_2 / W_1$$

$$50 / x = 3 / 30$$

$$3x = 50 \cdot 30 = 1500$$

$$x = 500 \text{ г}$$

Титриметрический анализ (объемный) (ТМА)

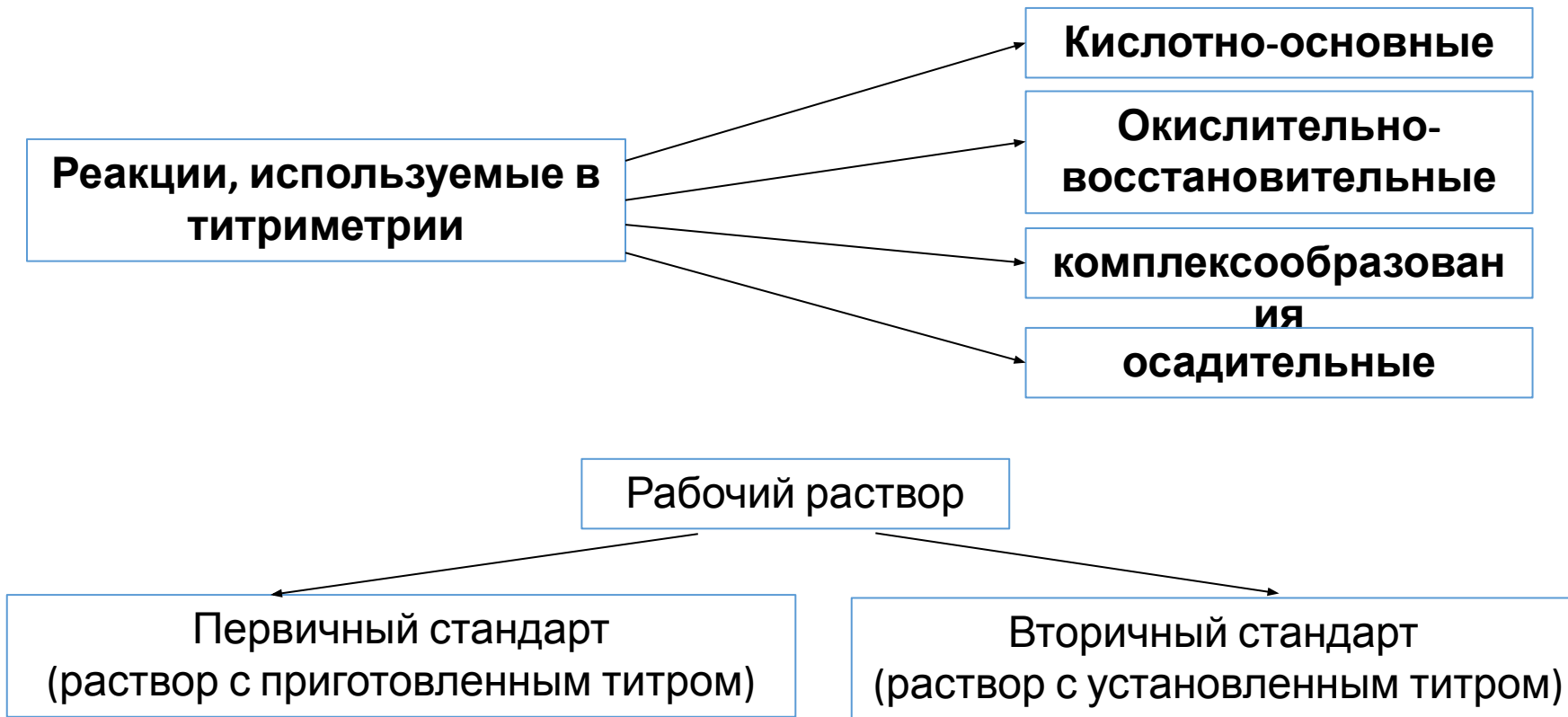
Титрование – процесс медленного приливания реагента в титруемый раствор.

Момент окончания титрования называют **конечной точкой титрования** КТТ.

Момент, когда в титруемый раствор добавлено точно эквивалентное количество реагента, необходимого для реакции с ОВ называют **точкой эквивалентности** ТЭ.

Требования, предъявляемые к химическим реакциям в титриметрии:

- химическая реакция должна идти быстро, стехиометрично, без побочных реакций;
- конец реакции должен быть четко зафиксирован какими-либо внешними признаками: изменение цвета раствора, появление или исчезновение осадка или газа или резкое изменение электродного потенциала титруемой системы.



Требования, предъявляемые к первичным стандартам:

1. должны быть **химически чистыми**
2. точно отвечать **формуле**, которой выражается их состав
3. быть **устойчивыми** в твердом виде и в растворе
4. иметь хорошую **растворимость**
5. иметь достаточно **большую молекулярную массу** (для снижения погрешности при взвешивании).

Первичные стандарты

KCl, Na₂CO₃, Na₂C₂O₄, H₂C₂O₄×2H₂O (щавелевая кислота), Na₂B₄O₇×10H₂O (тетраборат натрия или бора), K₂Cr₂O₇, H₂C₄H₄O₄ (янтарная кислота).

$$C_{\left(\frac{1}{z}n.cm.\right)} = \frac{m_{n.cm.}}{V_{n.cm.} \times M_{\frac{1}{z}n.cm.}} \text{ моль / л}$$

$M_{\frac{1}{z}n.cm.}$ молярная масса эквивалента первичного стандарта

Вторичные стандарты

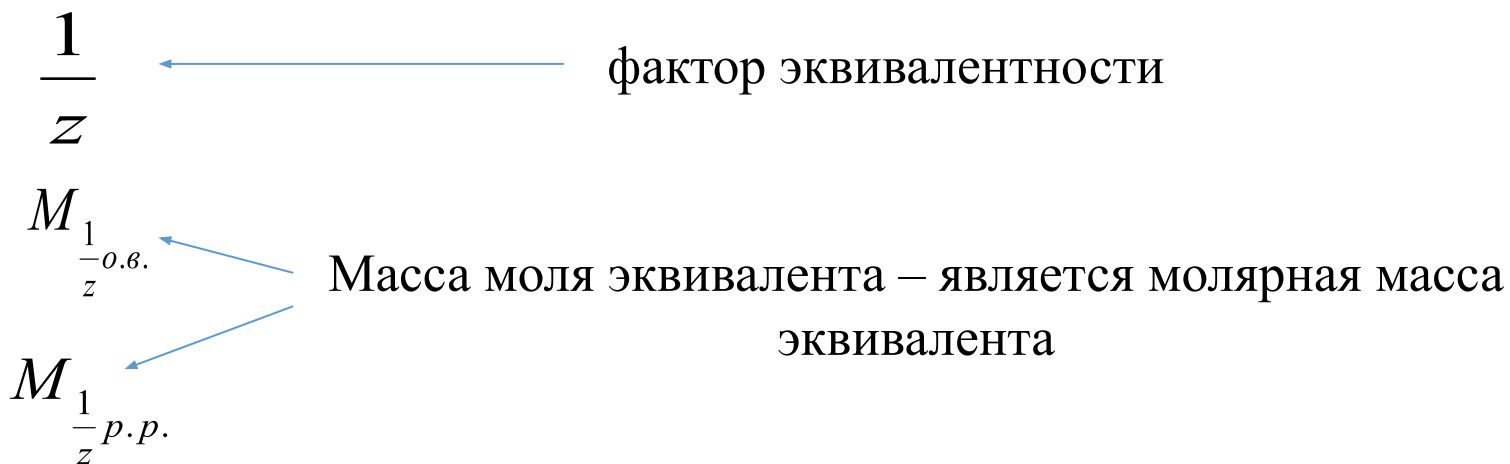
$$C_1V_1 = C_2V_2$$

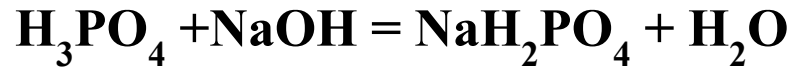
$$C_{\left(\frac{1}{z}в.см.\right)} = \frac{m_{n.cm.}}{V_{в.см.} \times M_{\frac{1}{z}n.cm.}}$$

$$C_{\left(\frac{1}{z}в.см.\right)} = \frac{C_{\frac{1}{z}n.cm.} \times V_{n.cm.}}{V_{в.см.}}$$

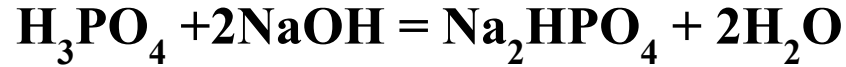
Эквивалент в титриметрии. Молярная масса эквивалента.

По определению ИЮПАК эквивалент есть некая реальная или условная частица, которая высвобождает, замещает или каким-либо другим образом эквивалента одному иону водорода в реакции кислотно-основного взаимодействия, или одному электрону в реакциях О-В взаимодействия.

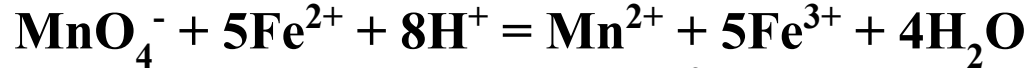




$$M_{\frac{1}{z}H_3PO_4} = M_{H_3PO_4}$$



$$M_{\frac{1}{2}H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{2}$$



$$M_{\frac{1}{5}KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5}$$



$$M_{\frac{1}{z}Fe^{2+}} = M_{Fe^{2+}}$$

Способы титрования и вычисления результатов титриметрических определений.

1. **Прямое титрование.** В этом случае анализируемый раствор непосредственно титруется рабочим раствором титранта.
2. **Обратное титрование или титрование по остатку.** В этом случае в анализируемый раствор добавляется определенное количество рабочего раствора с избытком и после завершения реакции его остаток оттитровывается вторым рабочим раствором.
3. **Титрование по замещению.** В анализируемый раствор добавляется соединение, реагирующее с определяемым веществом с образованием эквивалентного количества продукта реакции,

Вычисления концентрации

$$C_{\frac{1}{z_{pp}}} \times V_{pp} = n_{\text{экв}_{pp}} = n_{\text{экв}_{ов}}$$

Прямое титрование

$$m_{ов} = C_{\frac{1}{z_{pp}}} \times V_{pp} \times M_{\frac{1}{z_{ов}}} \times \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}}$$

Обратное титрование

$$m_{ов} = (C_{\frac{1}{z_{pp1}}} \times V_{pp1} - C_{\frac{1}{z_{pp2}}} \times V_{pp2}) \times M_{\frac{1}{z_{ов}}} \times \frac{V_{\kappa}}{V_n}$$

$$C_{\frac{1}{z_{pp}}} = z \times C$$

$$\omega\% = \frac{m_{ов} \times 100}{m_{\text{навески}}}$$

титр

Титр рабочего раствора по определяемому веществу

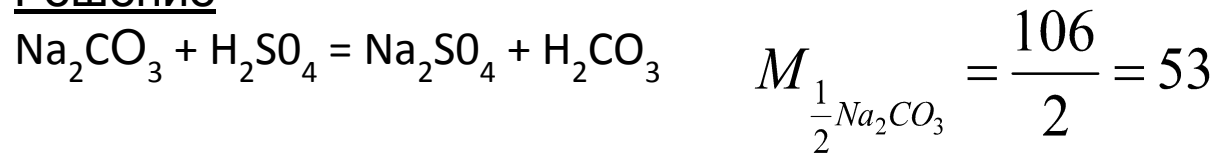
$$T_x = \frac{m_x}{V_x \times 10^3}, \text{ г/мл}$$

$$T_{\frac{pp}{ов}} = \frac{m_{ов}}{V_{pp}} = \frac{C_{\frac{1}{z_{pp}}} \times V_{pp} \times M_{\frac{1}{z_{ов}}}}{V_{pp} \times 10^3} = C_{\frac{1}{z_{pp}}} \times M_{\frac{1}{z_{ов}}} \times 10^{-3}$$

Задача 1.

Навеску Na_2CO_3 массой 1,1г, содержащую примесь NaCl растворили и оттитровали раствором H_2SO_4 концентрации 0,5н. На титрование пошло 35 мл. Найти процентное содержание Na_2CO_3 .

Решение

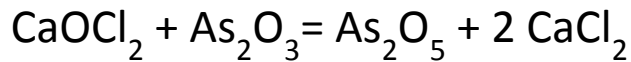


$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \frac{1}{2}}}{m_{\text{навески}}} \times 100 = \frac{0,5 \times 35 \times 53}{1100} \times 100 = 84,32\%$$

Задача 2.

Навеску хлорной извести CaOCl_2 , массой 3,5 г тщательно растерли с водой и разбавили до 250мл. Аликвоту в 25 мл оттитровали As_2O_3 . На титрование 25 мл пошло 36,5 мл 0,025М раствора As_2O_3 . Определить процентное содержание хлора в извести.

Решение



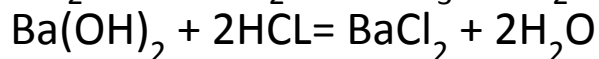
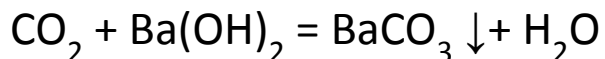
$$C_{\text{As}_2\text{O}_3 \frac{1}{4}} = 0,025 \times 4 = 0,1$$

$$\omega = \frac{C_{\text{As}_2\text{O}_3 \frac{1}{4}} \times V_{\text{As}_2\text{O}_3} \times M_{\frac{1}{2}\text{Cl}_2} \times 250 \times 100}{3500 \times 25} = \frac{0,1 \times 36,5 \times 35,5 \times 250 \times 100}{3500 \times 25} = 37\%$$

Задача 3.

3 л городского воздуха пропустили через 50 мл 0,01166н раствора гидроксида бария ($\text{Ba}(\text{OH})_2$). Остаток $\text{Ba}(\text{OH})_2$ оттитровали 23.6 мл 0,0108н раствором HCl . Вычислить объемное содержание CO_2 в воздухе, если его плотность 1,98г/л.

Решение



$$m_{\text{CO}_2} = (50 \times 0,01166 - 23,6 \times 0,0108) \times M_{\text{CO}_2} \frac{1}{2} = 7,22 \text{ мг}$$

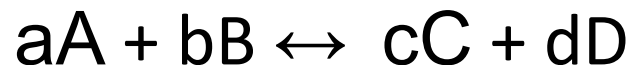
$$\omega = \frac{V_{\text{CO}_2} \times 100}{V_{\text{в}}} = \frac{m_{\text{CO}_2} \times 100}{\rho_{\text{CO}_2} \times V_{\text{в}}} = \frac{7,22 \times 10^{-3} \times 100}{1,98 \times 3} = 0,12\%$$

При количественном анализе, чтобы получить приемлемые результаты, равновесие реакции должно быть максимально сдвинуто в правую сторону, когда продукты реакции составляют не менее 99,9% от количества исходных веществ. В этом случае величина минимально необходимой константы равновесия для реакции типа



$$K = [C][D] / [A][B] = [99,9][99,9] / [0,1][0,1] = 10^6,$$

а для реакции



$$K = [99,9]^c [99,9]^d / [0,1]^a [0,1]^b = 10^{6(a+b+c+d)}.$$

Кислотно-основное титрование

Применяется для определения кислот, оснований и их солей, подвергающихся гидролизу с образованием H^+ или OH^- ионов. Соль может обладать или кислотными, или основными свойствами.

Методика анализа сводится в основном к приготовлению рабочего раствора титранта, его стандартизации с последующим титрованием анализируемого раствора до точки эквивалентности.

Окончание реакции фиксируется по резкому изменению окраски индикатора или рН-метром.

В качестве рабочих растворов используют только **сильные кислоты и щелочи**.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Теория Аррениуса (1887 г.)

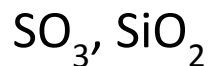
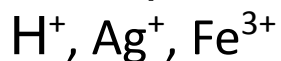
Кислоты - нейтральные вещества, которые в водном растворе диссоциируют с образованием ионов водорода

Основания — нейтральные вещества, диссоциирующие с образованием ионов гидроксила. В соответствии с классической теорией для кислот и оснований характерна реакция нейтрализации, в результате которой образуется вода, а типичные свойства прореагировавших компонентов исчезают.

Na_2CO_3 , KCN, Na_3PO_4 — основные свойства
 NaH_2PO_4 , KHSO_4 - кислотные свойства

Теория Льюиса (1923 г.) - на основе электронных представлений было расширено понятие кислоты и основания.

Кислота Льюиса — молекула или ион, имеющие вакантные электронные орбитали, вследствие чего они способны **принимать** электронные пары.



Кислоты Льюиса, не содержащие ионов водорода, называются **апротонными**. Протонные кислоты рассматриваются как частный случай класса кислот.

Основание Льюиса — это молекула или ион, способные быть **донором электронных пар**: все анионы, аммиак и амины, вода, спирты, галогены.

Недостатком теории Льюиса является трудность количественного измерения относительной силы кислот и оснований, что легко доступно с помощью **теории Бренстеда**.

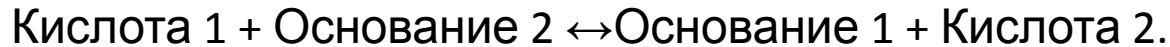
Теория Льюиса не позволяет предсказать положение **равновесия** реакции и ее направление.

Протолитическая теория Бренстеда-Лоури (1923).

Кислоты – соединения или ионы, способные отдавать протоны.

Основания – соединения или ионы, способные присоединять протоны.

Теряя протон, кислота превращается в сопряженное с ней основание. В этом случае образуется сопряженная пара кислота – основание, которую можно представить



Сосуществование двух сопряженных кислотно-основных пар составляет сущность кислотно-основного равновесия.

Кислоты NH_4^+ , HSO_4^-

Основания - CO_3^{2-} , $P_2O_7^{4-}$ и т.д.

Образующиеся в результате реакции новая кислота и новое основание будут более слабыми, чем исходные.

Сила кислоты и основания определяется степенью их диссоциации, а соответственно константой кислотности (K_a) и константой основности (K_b).

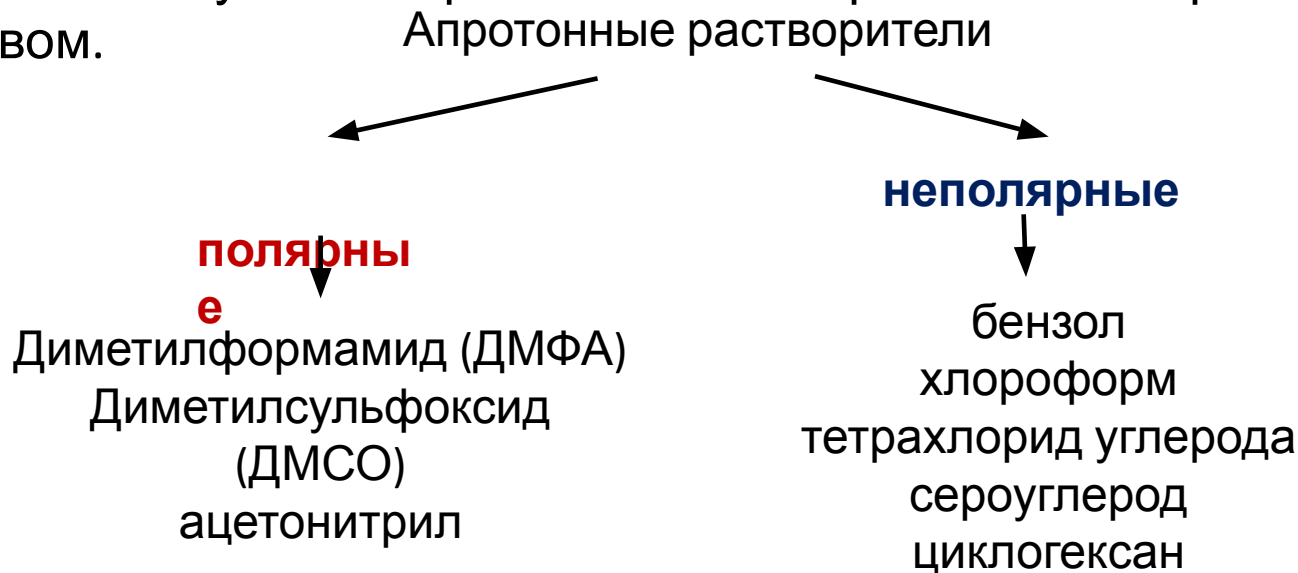
Диссоциация в каком-либо растворителе возможна, если этот растворитель

Классификация растворителей по донорно-акцепторным свойствам по отношению к протону.

По протоно-донорно-акцепторным свойствам выделяют протонные и апротонные растворители.

Протонные растворители обладают донорно-акцепторным свойствам по отношению к протону, т.е. могут отдавать или принимать протон и таким образом участвовать в процессе кислотно-основного взаимодействия.

Апротонные растворители не проявляют явных кислотно-основных свойств и не вступают в протолитическое равновесие с растворенным веществом.



Протонные растворители



Сами амфипротные растворители ионизированы в незначительной степени.

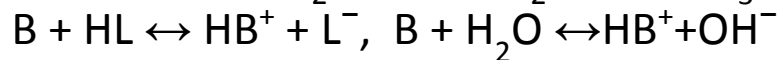
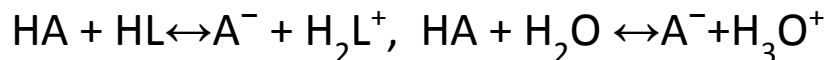
К амфипротным растворителям относятся **вода, метиловый и этиловый спирты, ледяная уксусная кислота, этилендиамин.**

Степень ионизации растворителя характеризуют **константой автопротолиза**

для воды при 25⁰C $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

K_w ионное произведение воды.

$pH = -\lg [H^+]$ $pOH = -\lg [OH^-]$.



В водном растворе

H_3O^+ - самая сильная кислота

H_2O – самая слабая кислота ($K = 1,8 \cdot 10^{-16}$)

OH^- – самое сильное основание

H_2O – самое слабое основание.

Для всех сопряженных кислотно-основных пар справедливо соотношение

$$K_a * K_b = K_w.$$

Например, следует определить K_b цианида натрия, если константа диссоциации синильной кислоты $K_a = 2,1 \cdot 10^{-9}$.



$$K_b = 10^{-14} / 2,1 \cdot 10^{-9} = 4,8 \cdot 10^{-6}.$$

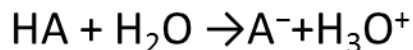
Протолитическая теория позволяет легко рассчитывать кислотность водных и неводных растворов, предсказать направление сдвига равновесия и прогнозировать влияние растворителя.

Недостатком этой теории является лишь невозможность объяснить с ее помощью кислотные свойства молекул, не содержащих атомов водорода.

ВЫЧИСЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Сильные кислоты: HCl, HBr, HI, HClO₄, H₂SO₄, органические сульфокислоты – RSO₃H.

В разбавленных водных растворах эти кислоты ионизированы на 100%,

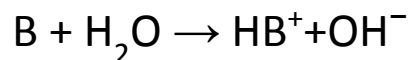


так что равновесная концентрация кислоты [HA] = 0 и [H⁺] = C_{к-ты}.

При C_{к-ты} > 10⁻⁶ моль/л количеством ионов водорода, полученным от диссоциации воды, можно пренебречь, так как погрешность не превысит 1%.

$$pH = -\lg C_{к-ты}$$

Сильные основания: гидроксиды щелочных, щелочноземельных металлов и гидроксиды четвертичного аммониевого основания R₄NOH



$$[B] = 0, [OH^-] = C_{осн} \text{ и } pOH = -\lg C_{осн}, \text{ а } pH = 14 - pOH$$

При C_{к-ты} < 10⁻⁶ моль/л необходимо принимать во внимание концентрацию ионов водорода и гидроксила, образующихся при диссоциации воды.

Задача Рассчитайте pH 10⁻⁸ М раствора HNO₃.

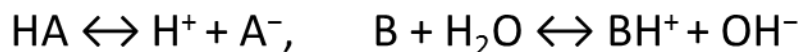
Из уравнения электронейтральности: [H⁺] = (C_{HA}) + [OH⁻] = C_{HA} + $\frac{K_w}{[H^+]}$

$$[H^+]^2 - C_{HA}[H^+] - K_w = 0, \quad [H^+] = \frac{C_{HA} + \sqrt{C_{HA}^2 + 4K_w}}{2} \quad [H^+] = \frac{10^{-8} + \sqrt{10^{-16} + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,05 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = 6,98$$

ВЫЧИСЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СЛАБЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Слабые кислоты и основания ионизированы частично:



При условии, что $\alpha > 5\%$, то

$[\text{HA}] = C_{\text{к-тыл}} - [\text{H}^+]$ и $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-] / (C_{\text{к-тыл}} - [\text{H}^+])$. Поскольку $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, то

$K_a = [\text{H}^+]^2 / (C_{\text{к-тыл}} - [\text{H}^+])$, откуда $[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - K_a C_{\text{к-тыл}} = 0$.

На базе этого уравнения возможны следующие варианты расчета концентрации водородных ионов:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_a}{2}\right)^2 + K_a C_{\text{к-тыл}}}$$

При условии: $K_a \ll C_{\text{к-тыл}}$ (степень диссоциации $< 5\%$):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{к-тыл}}}$$

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \text{lg}C_{\text{к-тыл}}$$

Для раствора слабого основания получаем:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_{\text{осн}}}$$

$$\text{pOH} = 1/2 \text{p}K_b - 1/2 \text{lg}C_{\text{осн}}, \quad \text{а } \text{pH} = 14 - 1/2 \text{p}K_b + 1/2 \text{lg}C_{\text{осн}}$$

ВЫЧИСЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ МНОГООСНОВНЫХ СЛАБЫХ КИСЛОТ

Многоосновные слабые кислоты ионизируются ступенчато.



$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,5 \cdot 10^{-7} \quad pK_1 = 6,35$$



$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] = 4,8 \cdot 10^{-11}, \quad pK_2 = 10,32$$

$K_2 < K_1$ в 10^4 раз, поэтому влияние второй ступени ионизации на концентрацию водородных ионов не существенно, поэтому, при вычислении pH в расчет принимают лишь первую константу ионизации.

Пример. Для малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, константы ионизации $K_1 = 10^{-2,85}$, $K_2 = 10^{-5,66}$. Вычислить pH её 0,15М раствора.

$K_1 \approx C_{\text{к-ты}}$, поэтому вычисление концентрации ионов водорода проводим по уравнению:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_1}{2}\right)^2 + K_1 C_{\text{к-ты}}} = 1,38 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1,68$$

Пример. Вычислить pH 0,01М раствора угольной кислоты, $pK_1 = 6,35$, $pK_2 = 10,32$.

Для вычисления pH в данном случае справедливо уравнение

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}} = 4,25.$$

ВЫЧИСЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СОЛЕЙ СЛАБЫХ КИСЛОТ И СИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ

Большинство солей являются сильными электролитами и в растворе ионизированы полностью, при этом $[K^+] = [A^-] = C_{\text{соли}}$. Анион соли слабой кислоты частично связывает водородные ионы воды с образованием слабой кислоты и ионов гидроксила $A^- + HON \leftrightarrow HA + OH^-$

$$K_b = \frac{[HA] \times [OH^-]}{[A^-]}$$

$$[HA] = [OH^-] \quad K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_{\text{соли}}}$$

Для сопряженной пары

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

K_a – константа ионизации сопряженной кислоты, и тогда

$$[OH^-] = \sqrt{K_w / (K_a \times C_{\text{соли}})}$$

$pOH = 7 - \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$, но $pH = 14 - pOH$, тогда: $pH = 7 + \frac{1}{2} \times pK_a + \frac{1}{2} \times \lg C_{\text{соли}}$

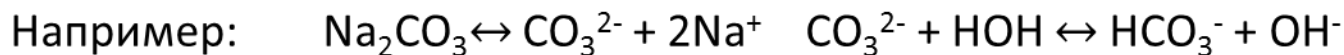
Раствор соли слабой кислоты и сильного основания имеет щелочную реакцию. Величина pH определяется константой ионизации кислоты и концентрацией соли.

Для соли слабого основания и сильной кислоты имеем:

$$pOH = 7 + \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} \quad \text{и} \quad pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

ВЫЧИСЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МНОГООСНОВНЫХ СЛАБЫХ КИСЛОТ

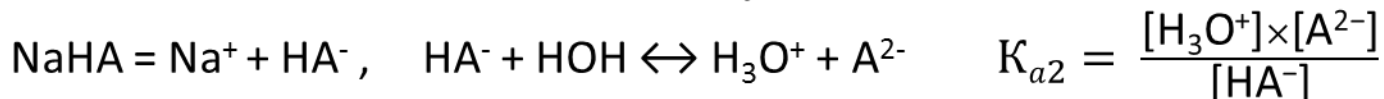
При вычислении pH растворов средних солей многоосновных кислот следует принимать во внимание только последнюю константу ионизации кислоты.



$$K_{b2} = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-] / [\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{a2} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

$$\text{pOH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{b2} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} \quad \text{и} \quad \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{b2} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

ВЫЧИСЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ КИСЛЫХ СОЛЕЙ



HA^- сопряженное основание для кислоты H_2A , то $\text{HA}^- + \text{HON} \leftrightarrow \text{H}_2\text{A} + \text{OH}^-$

$$K_b = \frac{[\text{H}_2\text{A}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

По первой реакции в растворе образуется ион гидроксония, а по второй – гидроксила.

Если $K_{a2} > K_b$, раствор будет кислым, в противном случае – щелочным.

В растворе такой соли pH в известных пределах не зависит от концентрации соли, а определяется как полусумма показателей констант ионизации кислоты.

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}$$

Например, для соли NaHCO_3 имеем: $\text{NaHCO}_3 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$

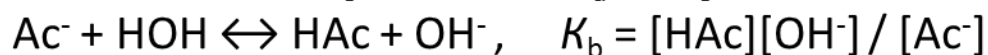
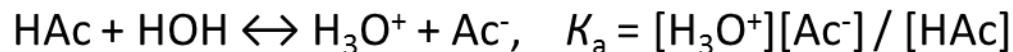
$\text{HCO}_3^- + \text{HON} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, $K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$, $\text{p}K_{a2} = 10,32$ – 1-ое равновесие

$\text{HCO}_3^- + \text{HON} \leftrightarrow (\text{H}_2\text{CO}_3) + \text{OH}^-$, $K_b = K_w / K_{a1} = 10^{-14} / 10^{-6,3} = 10^{-7,6}$ – 2-ое равновесие

$K_b > K_{a2}$ реакция щелочная, $\text{pH} = (6,35 + 10,32) / 2 = 8,34$

ВЫЧИСЛЕНИЕ pH БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Для смеси уксусной кислоты и её натриевой соли имеем



$[\text{HAc}] = C_{\text{к-ты}}$. Допуская, что концентрация ионов Ac^- равна концентрации соли, т.е.

$$[\text{Ac}^-] = C_{\text{соли}}, \text{ тогда } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}, \text{ откуда } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \times C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg\left(\frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}\right)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg\left(\frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}\right)$$

Буферное действие - свойство некоторых растворов сохранять неизменной концентрацию водородных ионов 1) при разбавлении, а также 2) при добавлении к ним сильных кислот или сильных оснований.

Буферные растворы - растворы, обладающие буферным действием.

- 1) поскольку $\frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}} = \text{const}$. Лишь при разбавлении в 10^4 раз и более следует учитывать автопротолиз воды, значение pH при этом меняется на 0,5-1 ед. pH.
- 2) при добавлении к раствору, содержащему HA и A^- , сильной кислоты ионы гидроксония взаимодействуют с основанием A^- , образуя кислоту HA. При этом суммарная концентрация A^- и HA сохраняется, но меняется соотношение $[\text{HA}] / [\text{A}^-]$, однако логарифм этого отношения меняется мало. Аналогично при добавлении к буферному раствору сильного основания.

Пример. В каком соотношении следует смешать HAc и NaAc, чтобы получить буферный раствор с pH = 5?

Решение.

Константа ионизации уксусной кислоты

$$K_a = 1,75 \times 10^{-5} = [\text{H}^+][\text{Ac}^-] / [\text{HAc}],$$

$$1,75 \cdot 10^{-5} = 10^{-5} [\text{Ac}^-] / [\text{HAc}],$$

$$[\text{Ac}^-] / [\text{HAc}] = 1,75.$$

Примеры буферных растворов:

1. Уксусно-ацетатный буферный раствор ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) $\text{pH} = (3,8 - 6,3)$.
2. Аммонийно-аммиачный буферный раствор ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) $\text{pH} = (8 - 10)$.
3. Фосфатный буферный раствор ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$) $\text{pH} = (4,8 - 8,0)$.
4. Гидрофталат калия + основание ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) + NaOH $\text{pH} = (4,0 - 6,2)$.
5. Гидрофталат калия + кислота ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) + HCl $\text{pH} = (2,2 - 3,8)$.

Буферная емкость (π) - предельное количество сильной кислоты или основания, моль эквивалентов, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы его pH изменился на единицу.

$$\pi = - \frac{dC_{\text{к-ты}}}{d\text{pH}} \text{ или } \pi = \frac{dC_{\text{осн}}}{d\text{pH}}$$

dC – прирост концентрации сильной кислоты или основания, вызвавший изменение $d\text{pH}$. Знак минус указывает на уменьшение pH при добавлении сильной кислоты HA .

$$\pi = 2,3 \times \frac{C_{\text{HA}} \times C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}}$$

Связь буферной емкости с K_a :

$$\pi = 2,3 \times [\text{H}^+] \times \frac{K_a \times C_{\text{буф}}}{(K_a + [\text{H}^+])^2}$$

Пример: Буферная емкость аммонийной буферной смеси, содержащей 0,10М NH₃ и 0,20М NH₄Cl (рН=8,96), равна

$$\pi = 2,3 \times 1,1 \times 10^{-9} \times \frac{5,7 \times 10^{-10} \times 0,3}{(5,7 \times 10^{-10} + 1,1 \times 10^{-9})^2} = 0,15 \text{ моль/л}$$

$$\pi = 2,3 \times \frac{0,1 \times 0,2}{0,1 + 0,2} = 0,15 \text{ моль/л}$$

После добавления к 1л этого раствора 1,0×10⁻² моль HCl:

$$\Delta \text{pH} = -\frac{\Delta C_{\text{HCl}}}{\pi} = -6,7 \times 10^{-2}$$

Для оценки изменения рН можно не рассчитывать π , а воспользоваться

$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg\left(\frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}\right)$, рассчитав предварительно количества компонентов буферной

смеси в молях:

$$n\text{NH}_3 = 0,10 \times 1 = 0,10 \text{ моль}$$

$$n\text{NH}_4^+ = 0,2 \times 1 = 0,20 \text{ моль}$$

После добавления к 1л этого раствора 1,0×10⁻² моль HCl:

$$n\text{NH}_3 = 0,10 - 0,01 = 0,09 \text{ моль}$$

$$n\text{NH}_4^+ = 0,2 + 0,01 = 0,21 \text{ моль}$$

Отсюда:

$$[\text{H}^+] = 5,7 \times 10^{-10} \times \left(\frac{0,21}{0,09}\right) = 1,33 \times 10^{-9}; \text{pH} = 8,89$$



Индикаторы в кислотно-основном титровании

В качестве индикаторов в кислотно-основном титровании используются слабые органические кислоты и основания, меняющие свою окраску в узком диапазоне pH. Этот интервал pH определяется свойствами самого индикатора.

Хромофоры

нитрогруппа $-\text{NO}_2$
нитрозогруппа $-\text{N}=\text{O}$
азогруппа $-\text{N}=\text{N}-$
карбонильная группа $>\text{C}=\text{O}$

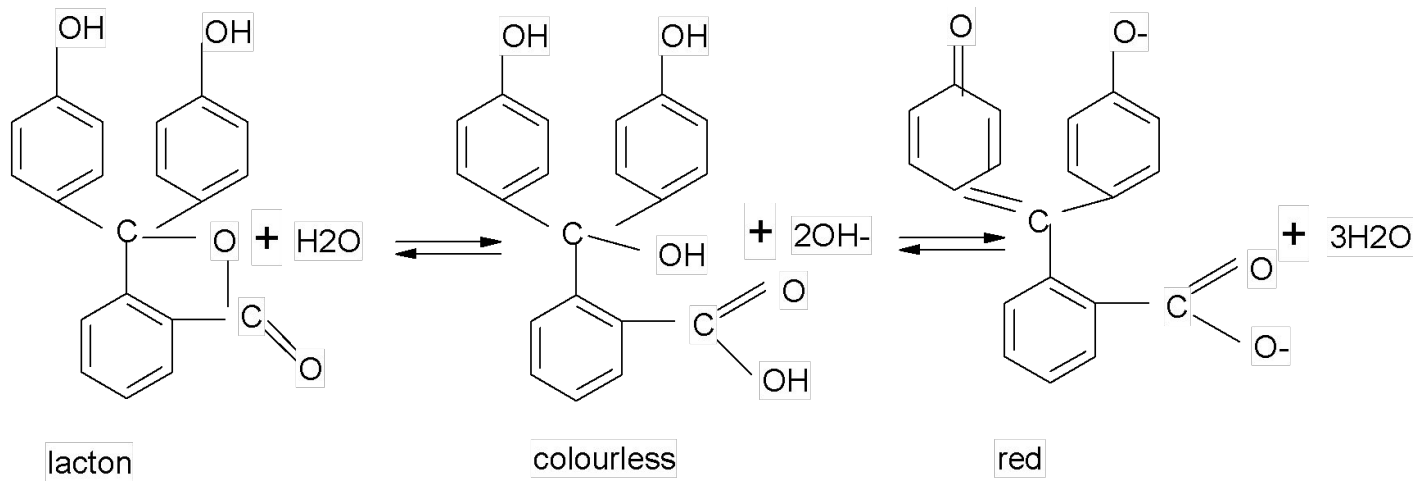
**электронно-акцепторные
свойства**

Ауксохромы

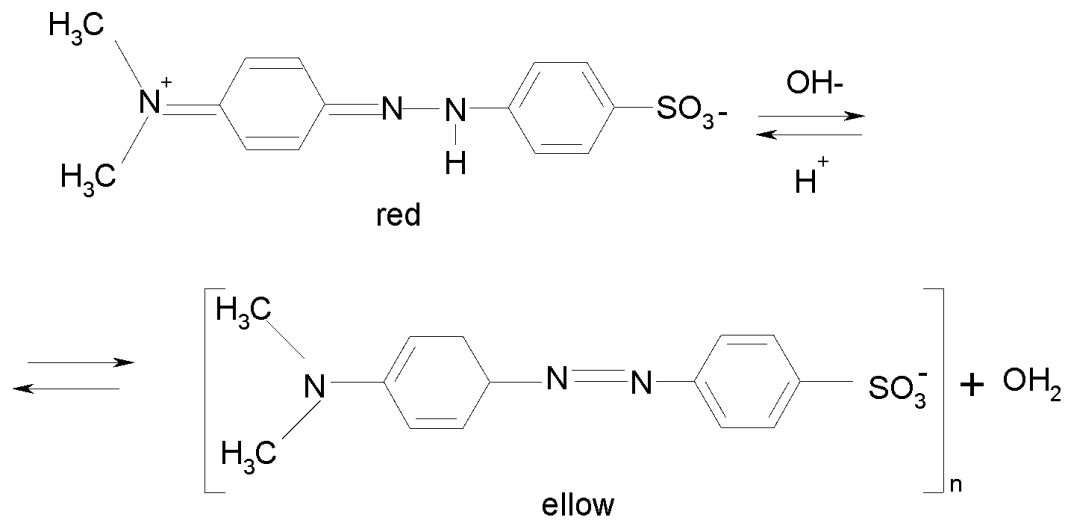
аминогруппы $-\text{NH}_2$,
гидроксогруппы $-\text{OH}$,
карбоксильной групп $-\text{O}-\text{C}\text{H}_3$

**электронно-донорные
свойства**

фенолфталеин



метилоранж





Кислотная форма индикатора

основная форма

$$K_{\partial Ind} = \frac{[H^+] \times [Ind^-]}{[HInd]}$$

$$\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = \frac{[H^+]}{K_{\partial Ind}}$$

$$\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = \frac{10}{1} = \frac{1}{10}$$

Область значений рН, в которой становится видимым переходный цвет индикатора, называется интервалом перехода. Интервал перехода определяется из условия

$$\Delta pH = pK_{HInd} - \lg \left(\frac{C_{\text{кисл.ф.}}}{C_{\text{осн.ф.}}} \right) = pK_{HInd} \pm 1.$$

Индикаторы кислотно-основного титрования

Индикатор	Интервал перехода, рН	Окраска кислотной формы индикатора	Окраска щелочной формы индикатора
Тимоловый синий	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6	Красная Желтая	Желтая Синяя
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	Красная	Желтая
Метиловый красный	4,2 – 6,3	Красная	Желтая
Бромтимоловый синий	6,0 – 7,6	Жёлтая	Синяя
Фенолфталеин	8,0 – 9,6	Бесцветная	Красная
Тимолфталеин	9,3 – 10,5	Бесцветная	Синяя

рТ – показатель титрования

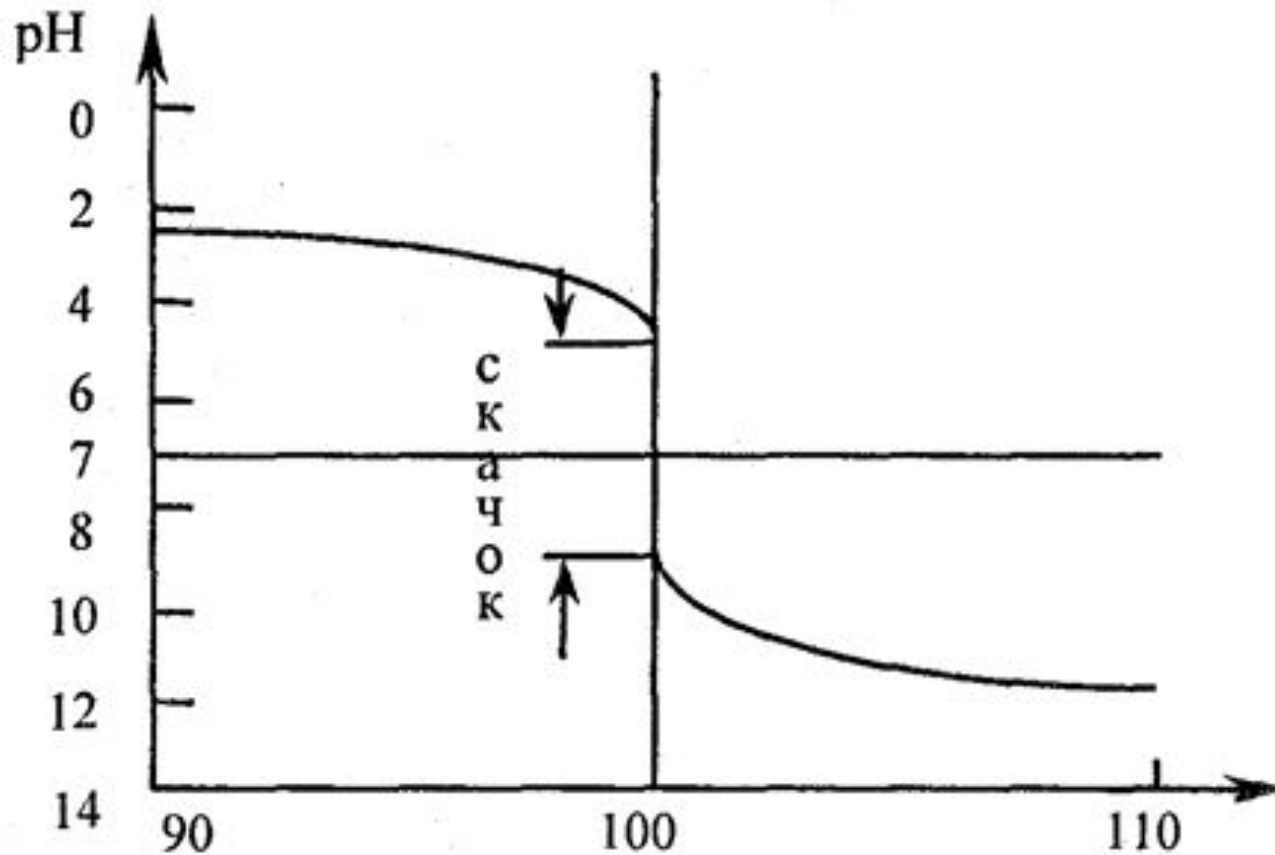
рТ > 7

Слабый
индикато
р

рТ < 7

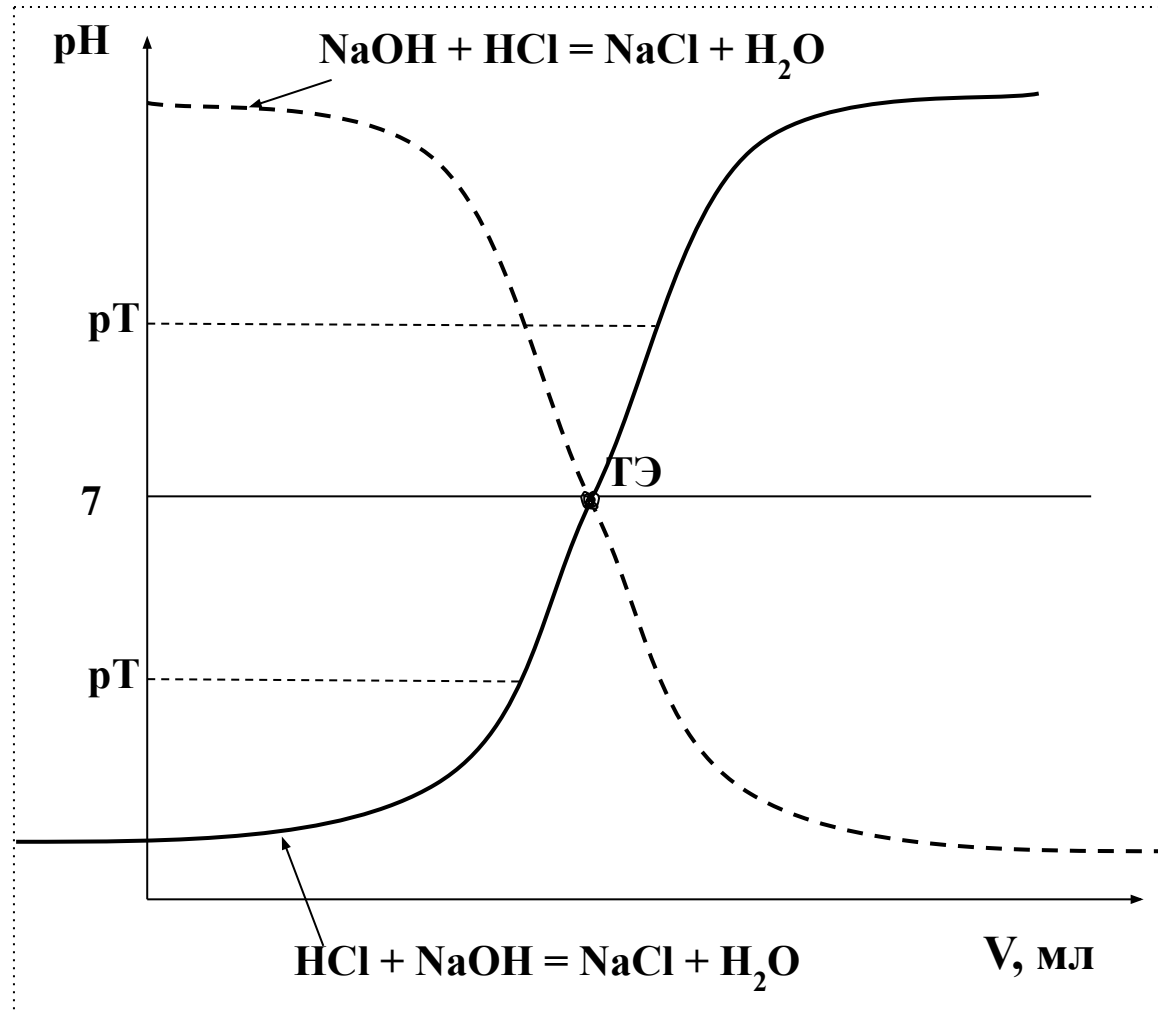
Сильный
индикато
р

Кривые кислотно-основного титрования

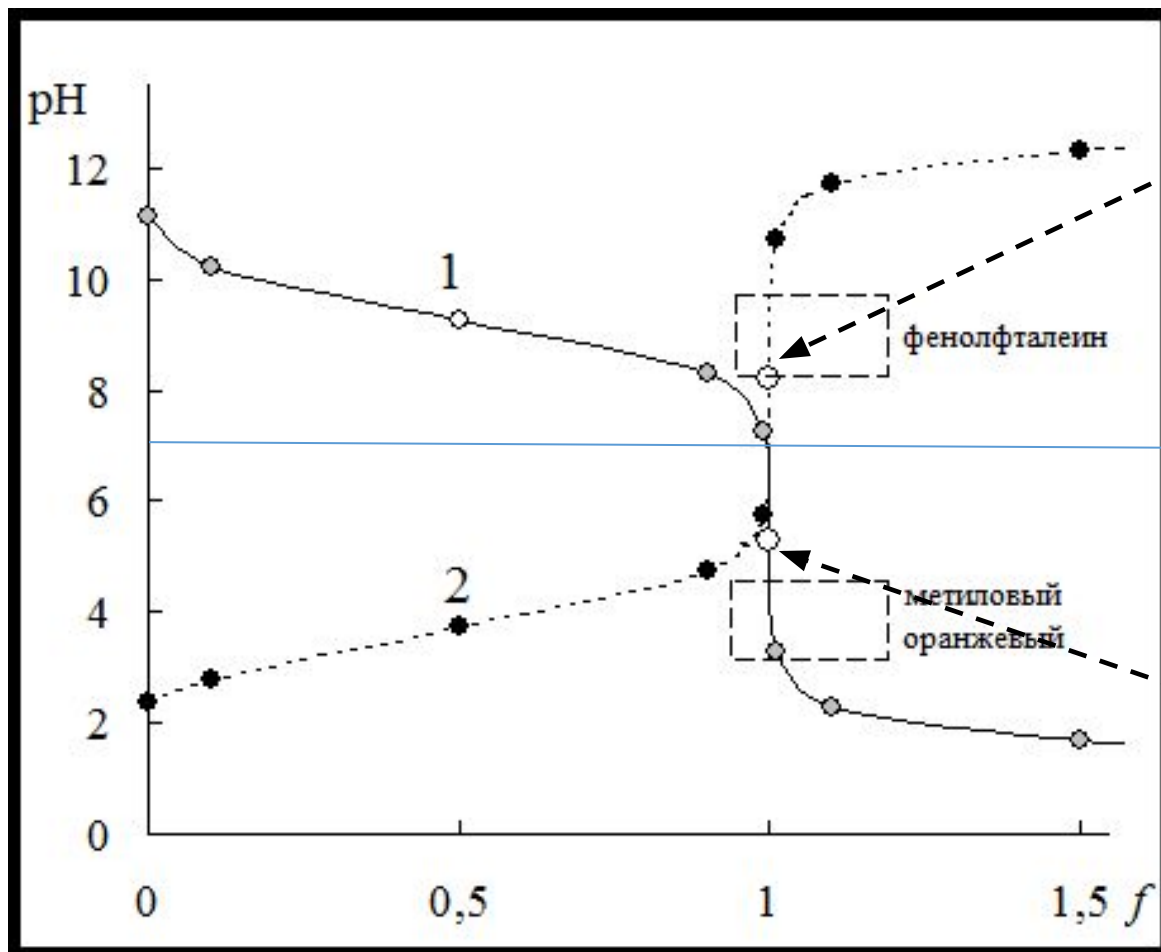


В качестве рабочего раствора используются только сильные основания или кислоты!

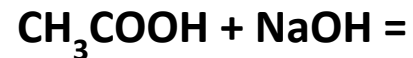
Титрование сильных кислот и оснований



Титрование слабых кислот и оснований



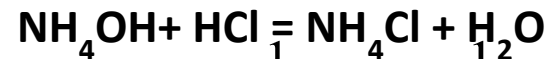
Точка эквивалентности
лежит в щелочной
области



$$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{pH}_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

Точка эквивалентности
лежит в кислой области.



$$\text{pH}_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

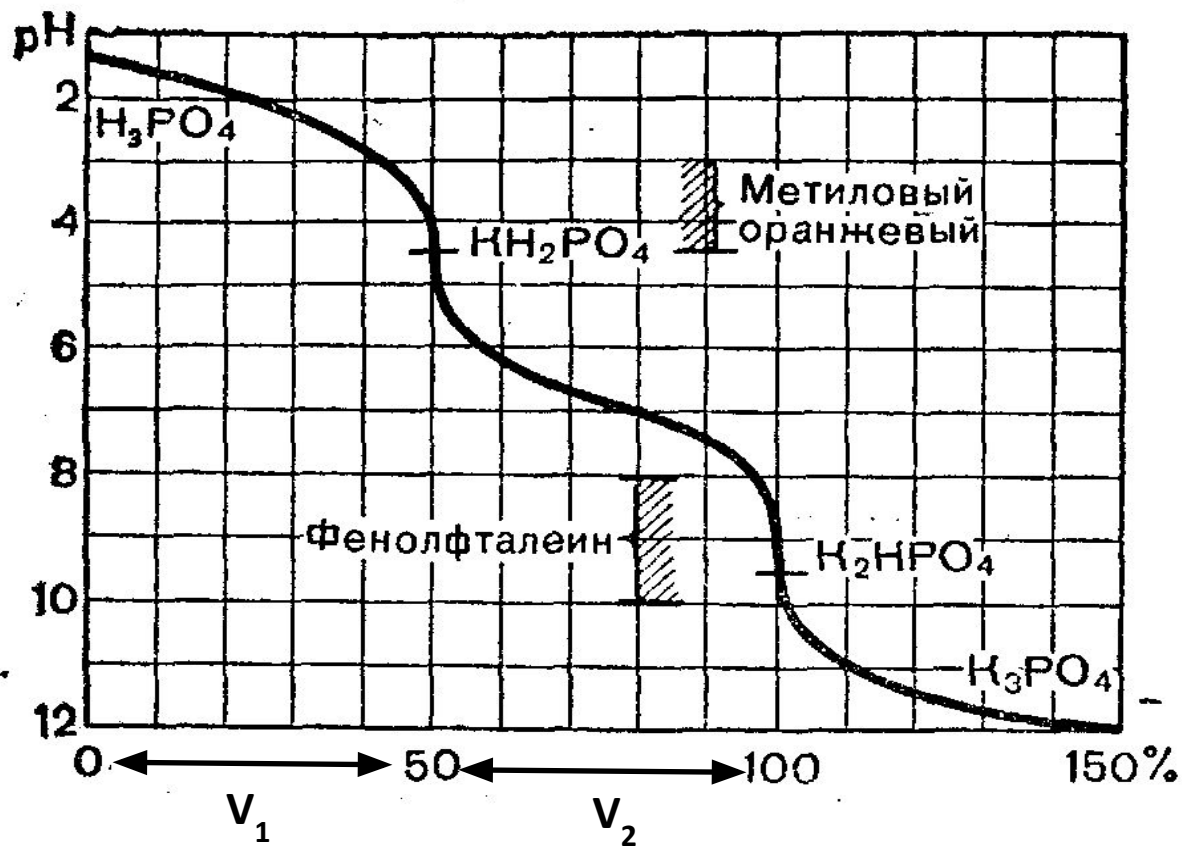
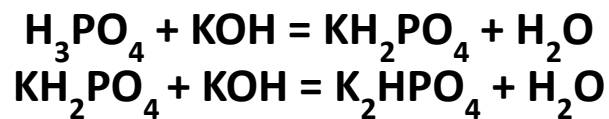
1 – титрование слабого основания

2 – титрование слабой кислоты

Титрование многоосновных слабых кислот.

Для многоосновных кислот можно наблюдать несколько скачков, если отношение $K_1/K_2 \geq 10^4$.

Для фосфорной кислоты $K_1=6,6 \times 10^{-3}$ $K_2=6,2 \times 10^{-8}$ $K_3=4,2 \times 10^{-13}$ ($pK_1=2,12$ $pK_2=7,21$ $pK_3=12,38$)



$$V_1 = V_2$$

В I ступени $pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2,12 + 7,21}{2} = 4,66$

Следовательно, если титровать по I ступени, то надо использовать **сильный индикатор**.

Во II ступени $pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7,21 + 12,3}{2} = 9,8$

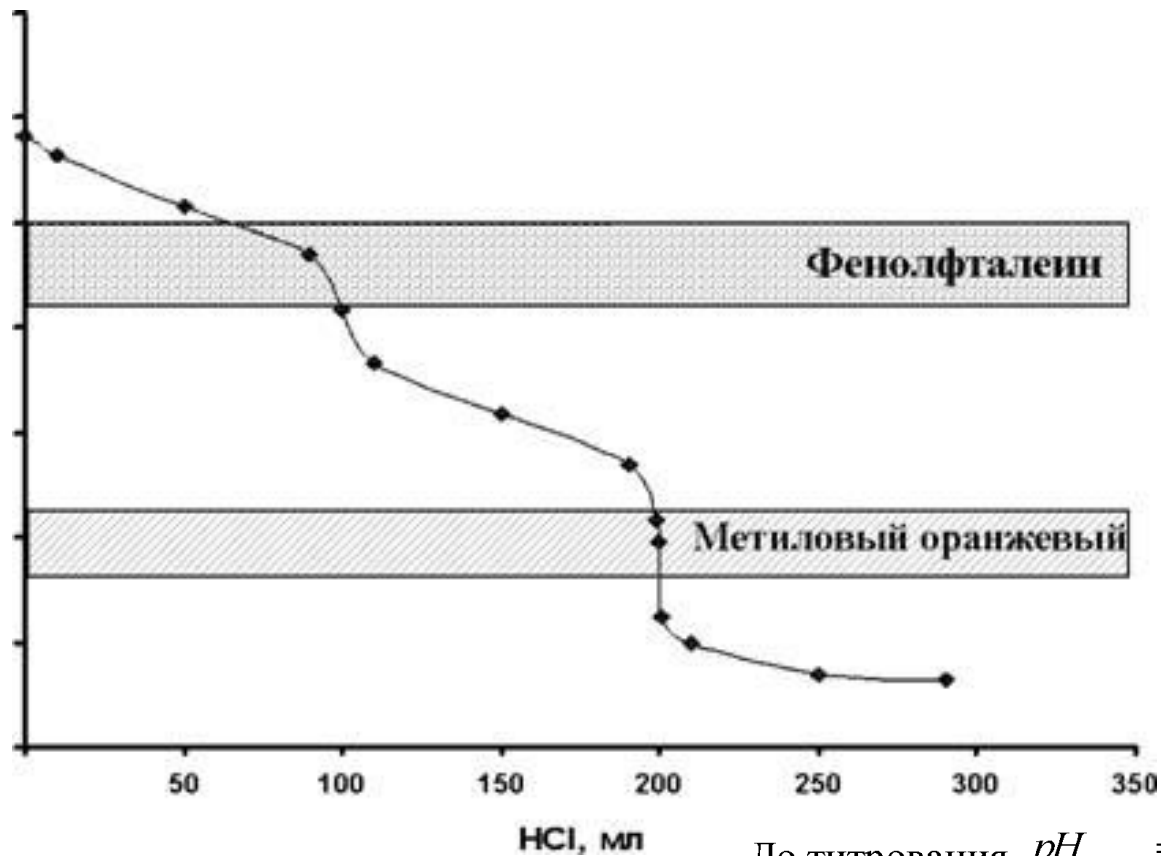
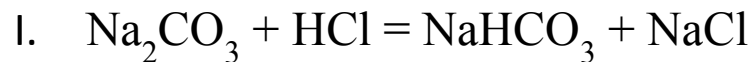
Следовательно, если титровать по II ступени, то надо использовать **слабый индикатор**.

При расчетах при I ступени молярная масса эквивалента фосфорной кислоты будет равна молярной массе $M_{\frac{1}{2}H_3PO_4} = M_{H_3PO_4}$

При расчетах при II ступени молярная масса эквивалента фосфорной кислоты будет равна молярной массе деленной на 2, т.к. замещается 2 H⁺.

$$M_{\frac{1}{2}H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{2}$$

Титрование соли многоосновной слабой кислоты.



До титрования $pH_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$

В I ступени $pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,35$

Следовательно, если титровать по I ступени, то надо использовать слабый индикатор.

Во II ступени $pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}}$

Смесь сильной и слабой кислот.

- Если отношение констант ионизации кислот составляет 10^4 и более, то возможно их **дифференцированное** титрование с двумя раздельными скачками титрования и определением двух точек эквивалентности. В первую очередь титруется более сильная кислота, а затем более слабая кислота, в точке эквивалентности которой наблюдается второй скачок титрования.
- Если константы ионизации двух кислот различаются менее чем в 10^3 , то суммарно оттитровываются обе кислоты и в конце титрования наблюдается **один скачок рН**.
- Если слабая кислота многоосновная, то при титровании смеси в первой ТЭ титруется и **сильная кислота и I ступень слабой кислоты**.

Условия выбора индикатора

- близость значений показателя титрования индикатора и pH точки эквивалентности
- интервал перехода индикатора должен входить в скачок титрования

1. При титровании **сильной кислоты или сильного основания** в точке эквивалентности $pH=7$.

В этом случае из-за большого скачка титрования в интервале скачка укладываются pT всех индикаторов, поэтому они пригодны для титрования сильных кислот и сильных оснований.

2. При титровании **слабой кислоты** в точке эквивалентности имеем раствор соли слабой кислоты, pH которого определяется выражением

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}lgC_{\text{соли}} \quad pT > 7$$

3. При титровании **слабого основания** в точке эквивалентности имеем соль слабого основания, в растворе которой

$$pH = 7 - \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}lgC_{\text{соли}} \quad pT < 7$$

4. При титровании **солей слабых кислот** в точке эквивалентности имеем раствор слабой кислоты

$$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}lgC_{\text{к-ты}} \quad pT < 7$$

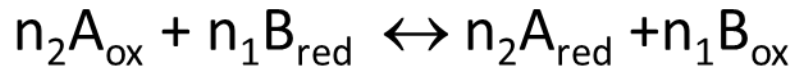
5. При титровании **солей слабых оснований** в точке эквивалентности имеем раствор слабого основания

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}lgC_{\text{соли}} \quad pT > 7$$

Окислительно-восстановительное (ОВ) равновесие

$A_{ox} + n_1 e = A_{red}$ - полуреакция для сопряженной пары окислителя

$B_{red} + n_2 e = B_{ox}$ - полуреакция для сопряженной пары восстановителя

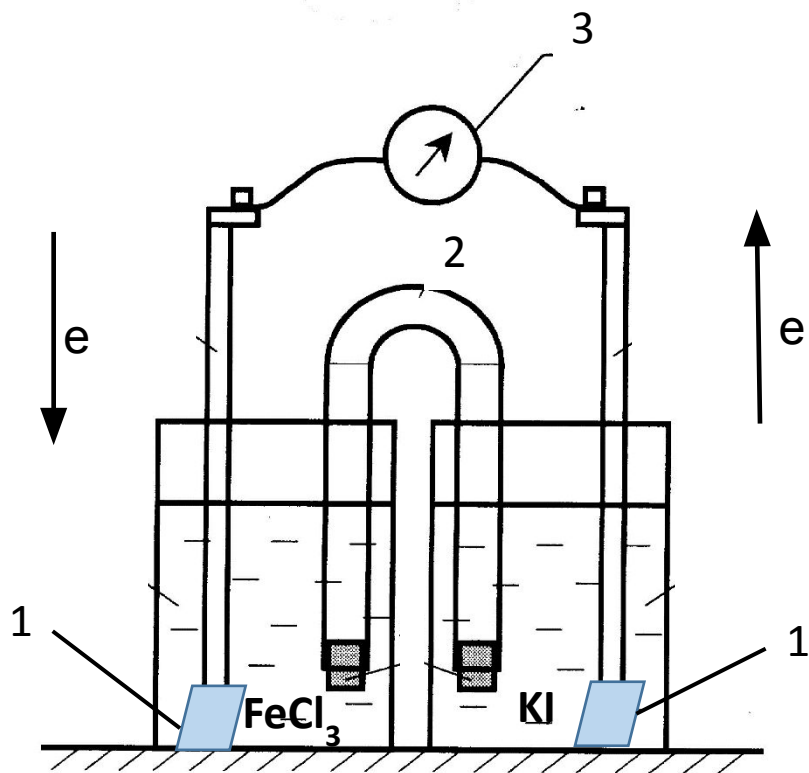
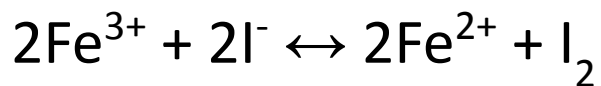
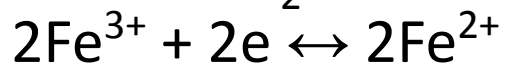
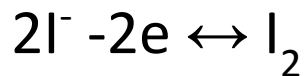


Соответствующие константы равновесия:

$$K_{1T} = \frac{a_{Ared}}{a_{Aox} \times a_e^{n_1}}; K_{2T} = \frac{a_{Box}}{a_{Bred} \times a_e^{n_2}}; K_{3T} = \frac{a_{Box}^{n_1} \times a_{Ared}^{n_2}}{a_{Aox}^{n_2} \times a_{Bred}^{n_1}}$$

Как в реакциях протолита, связанных с переходом протона H^+ от одного участника реакции к другому и образования сопряжённых кислотно-основных пар, в ОВ реакциях происходит переход электрона от одного участника реакции к другому с образованием сопряженных ОВ-пар (редокс-пар).

Для оценки окислительно-восстановительной способности более удобной оказалась другая термодинамическая величина – потенциал.



1- платиновые проволоки
2 – солевой мостик, - U
образная трубка,
заполненная насыщенным
раствором электролита
(обычно KCl), обладающим
ионной проводимостью
3 - вольтметр

Схема гальванического
элемента.

$$A = nFE$$

n – число электронов, F – постоянная Фарадея ($9,65 \cdot 10^4$ Кл), E – ЭДС гальванического элемента.

Для самопроизвольной реакции $A_{\text{ox}} + B_{\text{red}} \leftrightarrow A_{\text{red}} + B_{\text{ox}}$ эта работа есть энергия Гиббса:

$$A = -\Delta G = nFE$$

отрицательный знак указывает на самопроизвольность процесса.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_T$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_{\text{red}}} \times a_{B_{\text{ox}}}}{a_{A_{\text{ox}}} \times a_{B_{\text{red}}}}$$

или, поменяв знаки

$$E = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_{\text{ox}}} \times a_{B_{\text{red}}}}{a_{A_{\text{red}}} \times a_{B_{\text{ox}}}}$$

При активностях всех компонентов, равных 1, получаем:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$$

E^0 – стандартный электродный потенциал

Уравнение Нернста

$$E_{A_{ox}/A_{red}} = E^0_{A_{ox}/A_{red}} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{A_{ox}}}{a_{A_{red}}}$$

для первой полуреакции

$$E_{B_{ox}/B_{red}} = E^0_{B_{ox}/B_{red}} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a_{B_{ox}}}{a_{B_{red}}}$$

для второй полуреакции

E^0 – стандартный потенциал – потенциал, значение которого определяется при активностях окисленной и восстановленной форм, равных единице или их отношению, равному единице.

n – число электронов в реакции

R – универсальная газовая постоянная

T – температура, К

F – число Фарадея

a – активность.

При н.у., т.е. $T=25^{\circ}\text{C}$ и $P=1$ атм уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{A_{ox}/A_{red}} = E_{A_{ox}/A_{red}}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{a_{A_{ox}}}{a_{A_{red}}}$$

Аналогично для второй полуреакции:

$$E_{B_{ox}/B_{red}} = E_{B_{ox}/B_{red}}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{a_{B_{ox}}}{a_{B_{red}}}$$

В более общем случае

$$E_{Ox/Red} = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

$E_{ox/red}$ — равновесный электродный потенциал, В; $E_{ox/red}^0$ — стандартный электродный потенциал полуреакции, В, т. е. потенциал полуреакции при $a_{ox} = a_{Red} = 1$.

1) Для полуреакции: $\text{Ag}^+ + e \longleftrightarrow \text{Ag}_{\text{ТВ}}$

$a_{\text{Ag}_{\text{ТВ}}} = 1$, поэтому

$$E_{(\text{Ag}^+, \text{Ag})} = E^0_{(\text{Ag}^+, \text{Ag})} + 0,059 \lg a_{(\text{Ag}^+)}$$

2) Для полуреакции: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \longleftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$E = E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \times (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

$$E = E^0 \text{ при } a_{\text{MO}_4^-} = a_{\text{Mn}^{2+}} = a_{\text{H}^+} = 1$$

Поскольку $a = \alpha \times f \times C$, то

$$E = E_{ox/red}^{0/} + \frac{0,059}{n} \times \lg \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

где

$$E_{ox/red}^{0/} = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \times \lg \frac{f_{ox} \times \alpha_{ox}}{f_{red} \times \alpha_{red}}$$

$E_{ox/red}^{0/}$ - формальный электродный потенциал полуреакции. Он равен равновесному потенциалу при общих концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных 1 М, и заданных концентрациях всех других веществ, присутствующих в системе.

Стандартный потенциал зависит только от температуры и давления
Формальный потенциал зависит от температуры, давления, ионной силы раствора и глубины протекания конкурирующих реакций.

Сходство кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций заметно и при сравнении уравнений, связывающих рН (или E) с концентрациями участников реакций

$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]} \quad E = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕДОКС-РЕАКЦИИ И ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Окислительно-восстановительный (электродный) потенциал сопряженной редокс-пары определяет ее возможность проявлять свои окислительные или восстановительные свойства. Чем выше значение потенциала, тем сильнее проявляются окислительные свойства этой редокс-пары и наоборот, чем ниже значение потенциала, тем сильнее проявляются восстановительные свойства сопряженной редокс-пары

Для реакции



и соответственно

$$E^0_{A_{\text{ox}}/A_{\text{red}}} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{a_{A_{\text{ox}}}}{a_{A_{\text{red}}}} = E^0_{B_{\text{ox}}/B_{\text{red}}} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{a_{B_{\text{ox}}}}{a_{B_{\text{red}}}}$$

$$\lg \frac{a_{A_{\text{red}}}^{n_2} a_{B_{\text{ox}}}^{n_1}}{a_{A_{\text{ox}}}^{n_2} a_{B_{\text{red}}}^{n_1}} = \frac{n_1 n_2 (E^0_{A_{\text{ox}}/A_{\text{red}}} - E^0_{B_{\text{ox}}/B_{\text{red}}})}{0,059}$$

$$\lg K = \frac{n_1 n_2 (E^0_A - E^0_B)}{0,059},$$

$$K = 10^{\frac{n_1 n_2 (E^0_A - E^0_B)}{0,059}}.$$

В практике аналитической химии используются реакции, которые, как правило, идут не менее, чем на 99,9%

$$K = \frac{(99,9)^{n_2} \cdot (99,9)^{n_1}}{(0,1)^{n_2} \cdot (0,1)^{n_1}} = 10^{3n_1} \cdot 10^{3n_2} = 10^{3(n_1+n_2)}.$$

константа равновесия такой реакции не должна быть меньше чем $10^{3(n_1+n_2)}$

Необходимая минимальная разность потенциалов зависит от суммарного числа электронов, принимающих участие в реакции.

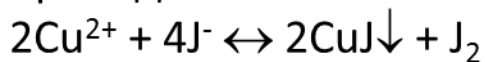
В случае одноэлектронного перехода, когда $n_1 = n_2 = 1$

$$E^0_A - E^0_B = \frac{3(n_1 + n_2) \cdot 0,059}{n_1 n_2} = \frac{3(1+1) \cdot 0,059}{1 \cdot 1} = 0,354$$

ФАКТОРЫ, ИЗМЕНЯЮЩИЕ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И СДВИГАЮЩИЕ РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ

1. Осаждение

Если один или несколько участников ОВР образуют труднорастворимые осадки, то это приводит к изменению ОВП и сдвигу равновесия ОВР.



$\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$ потенциал полуреакции

$$E = 0,167 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$\text{J}_2 + 2e \rightarrow 2\text{J}^-$ потенциал полуреакции

$$E = 0,54 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{J}_2]}{[\text{J}^-]^2}$$

Реакция будет проходить, если $E_{\text{ox}} > E_{\text{red}}$. Но у приведенной выше реакции $E_{\text{ox}} < E_{\text{red}}$ ($0,54\text{В} > 0,167\text{В}$).

В ходе реакции образуется малорастворимое соединение $\text{Pr} = [\text{CuJ}] = 1,1 \times 10^{-12}$.

Возьмем избыток иодида, например, 1 моль/л, тогда $[\text{Cu}^+] = \frac{\text{Pr}_{\text{CuJ}}}{[\text{J}^-]} = 1,1 \times 10^{-12}$

$$E = 0,167 + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}] - 0,059 \lg 1,1 \times 10^{-12} = 0,875 + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

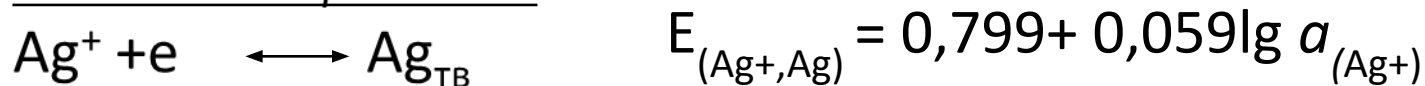
$0,875 > 0,54$, т.е. реакция пойдет, т.к. в этих условиях Cu^{2+} будет являться окислителем.

Рассчитаем константу равновесия этой реакции:

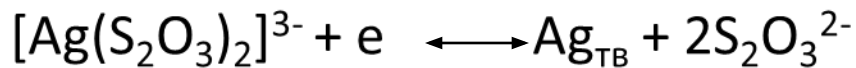
$$K = 10^{\frac{n_1 \times n_2 \times (E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0)}{0,059}} = 10^{\frac{1 \times 2 \times (0,875 - 0,54)}{0,059}} = 10^{11,3}$$

где n_1 и n_2 – число электронов, участвующих в этой реакции.

2 Комплексообразование



Добавим в раствор серебра избыток тиосульфата натрия:

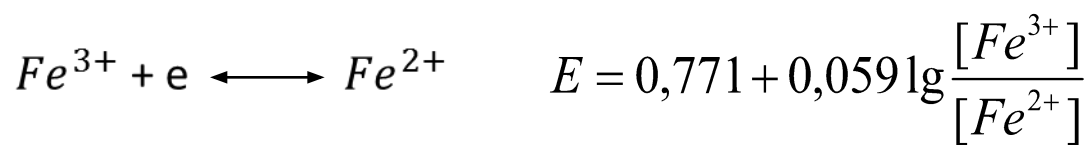


$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}} = 3,5 \times 10^{-14}$$

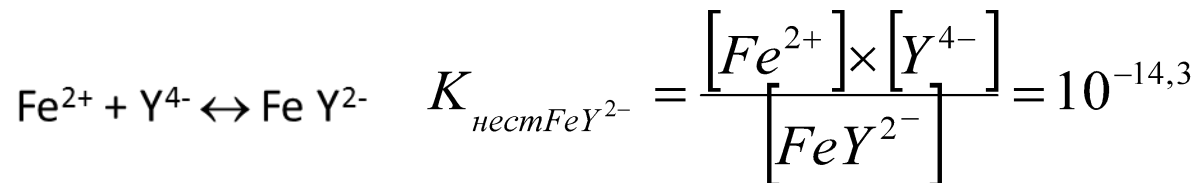
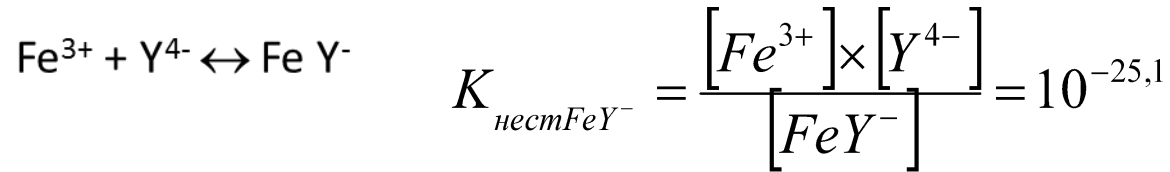
$$[\text{Ag}^+] = 3,5 \times 10^{-14} \times \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

$$E = E^o + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \times 3,5 \times 10^{-14}$$

$$E = 0,799 + 0,059 \lg 3,5 \times 10^{-14} + \lg \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = 0,004 + 0,059 \lg \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$



добавили ЭДТА (трилон Б, H_4Y)



3-х валентное железо образует более устойчивый комплекс, чем 2-х валентное

$$[Fe^{3+}] = K_{\text{нест}FeY^-} \times \frac{[FeY^-]}{[Y^{4-}]}$$

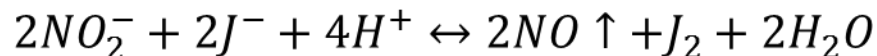
$$[Fe^{2+}] = K_{\text{нест}FeY^{2-}} \times \frac{[FeY^{2-}]}{[Y^{4-}]}$$

при равных концентрациях Fe^{2+} и Fe^{3+}

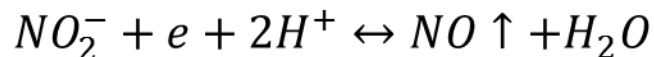
$$E = 0,771 + 0,059 \lg \frac{10^{-25,1} \times [FeY^-] \times [Y^{4-}]}{10^{-14,3} \times [Y^{4-}] \times [FeY^{2-}]} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{10^{-25,1}}{10^{-14,3}} \approx 0,13B$$

В условиях избытка ЭДТА железо становится сильным восстановителем

3 Изменение pH среды



В кислой среде



$$E = 0,99 + 0,059 \lg \frac{[NO_2^-] \times [H^+]^2}{P_{NO}}$$

где P_{NO} – парциальное давление

$$E = 0,99 + 0,059 \lg [H^+]^2 + 0,059 \lg \frac{[NO_2^-]}{P_{NO}}$$

Например, при pH = 6, т.е. $[H^+] = 10^{-6}$

$$E = 0,99 + 0,059 \lg 10^{-12} + 0,059 \lg \frac{[NO_2^-]}{P_{NO}}$$

При pH > 6 окислительно-восстановительный потенциал системы HNO_2/NO уменьшается настолько, что реакция окисления иодид-иона становится невозможной.

$$[H^+] = 10^{-6} \quad E = 0,99 + 0,059 \lg 10^{-12} + 0,059 \lg \frac{[NO_2^-]}{P_{NO}} = 0,27B$$

ИНДИКАТОРЫ ОВТ

Для обнаружения конечной точки титрования (КТТ) используют:

- ✓ исчезновение или появление окраски титранта или определяемого вещества;
- ✓ окислительно-восстановительные и специфические индикаторы;
- ✓ инструментальные методы (потенциометрическое титрование и др.).

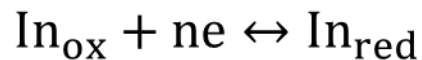
При титровании раствором $KMnO_4$ с концентрацией не менее 0,02 М раствор окрашивается в розовый цвет при введении минимального избытка титранта (одной капли).

Специфические индикаторы — это вещества, которые образуют интенсивно окрашенное соединение с одним из компонентов окислительно - восстановительной системы (например, крахмал (I_2), SCN^- (Fe^{3+})).

Примеры:

- при титровании иода используют специфический индикатор — крахмал, образующий темно-синее соединение с I_3^- -ионами;
- при титровании железа (III) раствором соли титана (III) в качестве индикатора используют тиоцианат-ионы, которые образуют с железом (III) комплексы, окрашенные в интенсивно-красный цвет; конечную точку титрования определяют по исчезновению окраски.

Окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы — это соединения, в основном органические, способные к окислению или восстановлению, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску. В качестве редокс-индикаторов применяют также комплексы органических лигандов с металлами, способными изменять степень окисления.



$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Inox}}}{a_{\text{Inred}}}$$

Изменение цвета индикатора заметно, если

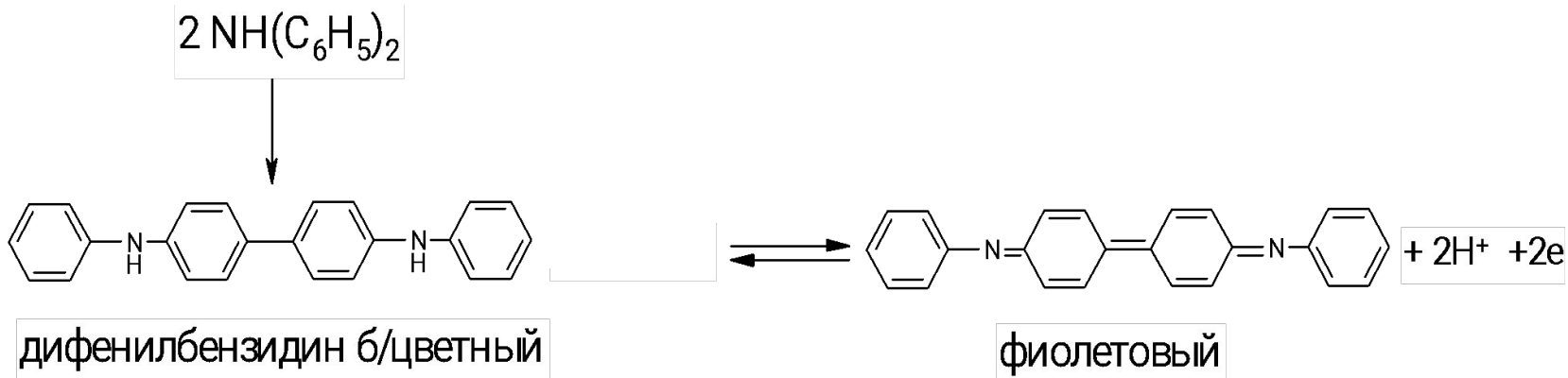
$$\frac{\text{Ind}_{\text{ок}}}{\text{Ind}_{\text{вос}}} = \frac{1}{10} - \frac{10}{1}$$

$$\Delta E = E_{\text{Inox/Inred}}^0 \pm \frac{0,059}{n}$$

При участии в системе ионов водорода

$$\Delta E = E_{\text{Inox/Inred}}^{0/} \pm \frac{0,059}{n}$$

$$E^{0/} = E^0 - 0,059 \frac{m}{n} \text{pH}$$



$$E = 0,76 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Inox}}}{a_{\text{Inred}}}$$

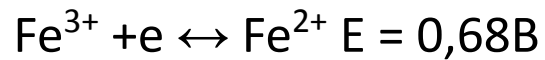
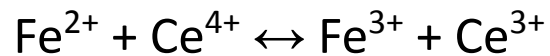
$\Delta E = 0,76 \pm 0,03$ - это интервал перехода для этого индикатора.

Если $E=0,73$ В, то дифенилбензидин будет находиться в восстановленной форме (безцветный)

Если $E=0,79$ В, то дифенилбензидин будет находиться в окисленной форме (фиолетовый)

КРИВЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ.

Титрование железа церием



1точка	
2точка	
3точка	
4точка	
5точка	
6точка	
7точка	

Потенциал системы в точке эквивалентности определяется уравнениями:

$$E_{\text{ЭКВ}} = 0,68 + 0,059 \cdot \lg ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$$

$$E_{\text{ЭКВ}} = 1,44 + 0,059 \cdot \lg ([\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}]).$$

Суммируя оба уравнения, получим

$$2E_{\text{ЭКВ}} = 0,68 + 1,44 + 0,059 \cdot \lg ([\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}] / [\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]) \text{ В.}$$

В точке эквивалентности $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$.

Тогда $2E_{\text{ЭКВ}} = 0,68 + 1,44$;

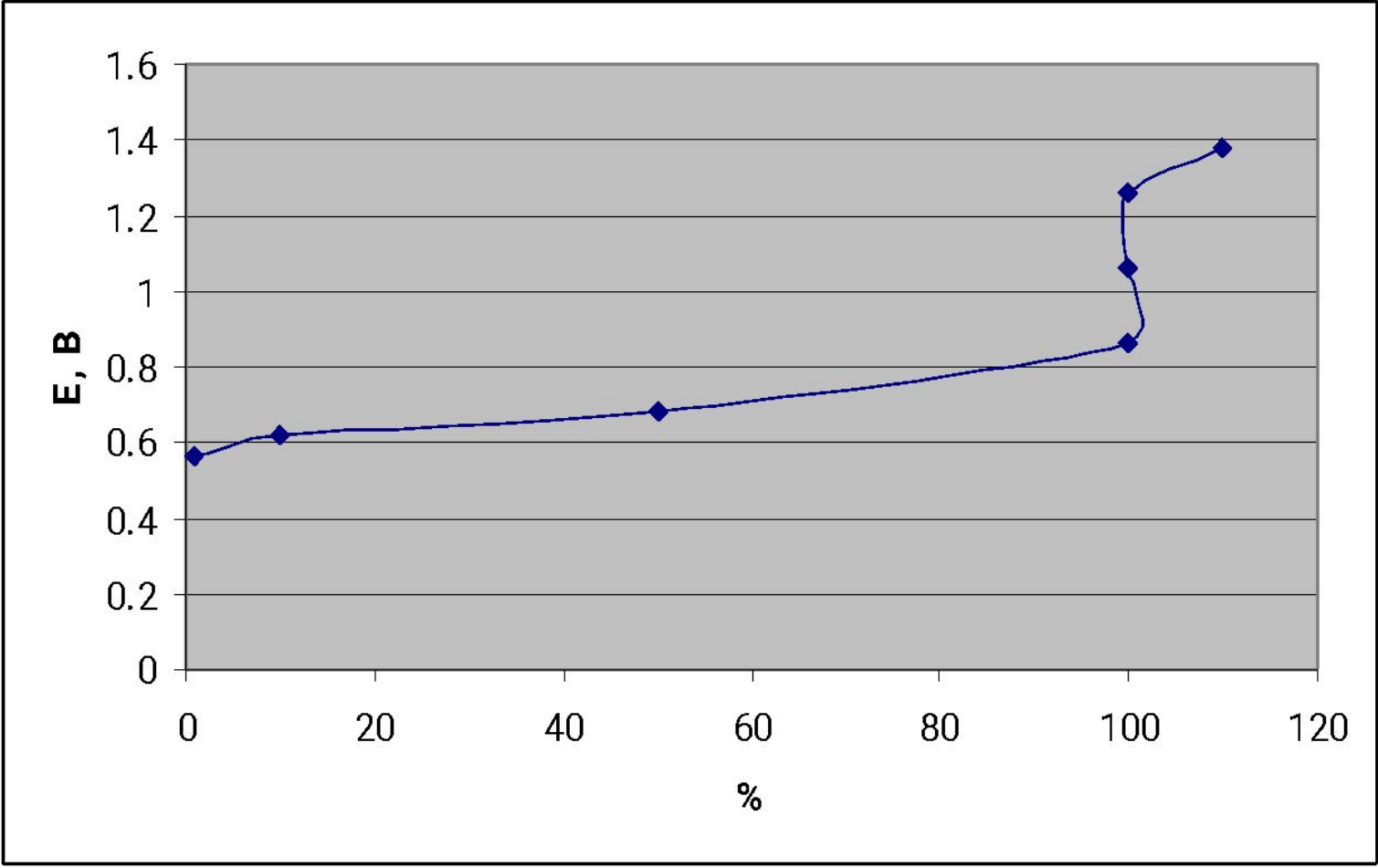
$$E_{\text{ЭКВ}} = 1,06 \text{ В.}$$

В общем случае

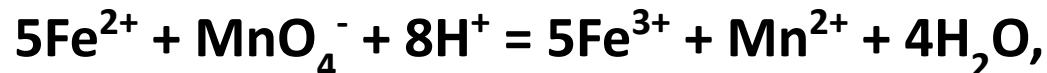
$$E_{\text{ЭКВ}} = (n_1 E_{\text{ОК}}^0 + n_2 E_{\text{ВОСТ}}^0) / (n_1 + n_2)$$

Потенциал системы в точке эквивалентности определяется уравнениями:

$$E_{\text{ЭКВ}} = 0,68 + 0,0591 \cdot \lg ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]) \quad \text{и} \quad E_{\text{ЭКВ}} = 1,44 + 0,0591 \cdot \lg ([\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}]).$$



В случае более сложной реакции титрования, например



когда в реакции участвуют ионы водорода или гидроксила, потенциал в точке эквивалентности зависит от pH раствора.

$$E_{\text{ЭКВ}} = E_{\text{Fe}}^0 + 0,059 \cdot \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$

$$E_{\text{ЭКВ}} = E_{\text{Mn}}^0 + (0,059 / 5) \cdot \lg ([\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]).$$

Умножив уравнение потенциала полуреакции для перманганата на 5 и суммируя эти уравнения, получим:

$$6E_{\text{ЭКВ}} = E_{\text{Fe}}^0 + 5E_{\text{Mn}}^0 + 0,059 \cdot \lg ([\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 / [\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]).$$

В соответствии со стехиометрией
 $[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-]$,

$$E_{\text{ЭКВ}} = (E_{\text{Fe}}^0 + 5E_{\text{Mn}}^0) / 6 - 8/6 \cdot 0,059 \text{pH}$$
$$E_{\text{ЭКВ}} = (n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0) / (n_1 + n_2) - m / (n_1 + n_2) \cdot 0,059 \text{pH}$$

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОВТ

К окислителям используемым в титриметрическом анализе относятся растворы хлора, брома, йода, гипохлорита, соли церия, раствор бромата, иодата, перманганата, дихромата (Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClO^- , Ce^{4+} , BrO_3^- , IO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

В качестве восстановителей используются растворы Fe^{2+} , Cr^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, арсенит натрия Na_3AsO_3 , аскорбиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, оксалат ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

В зависимости от используемого окислителя можно выделить:

Перманганатометрия

Раствор KMnO_4 неустойчив из-за реакции с водой, катализируемой диоксидом марганца на свету:



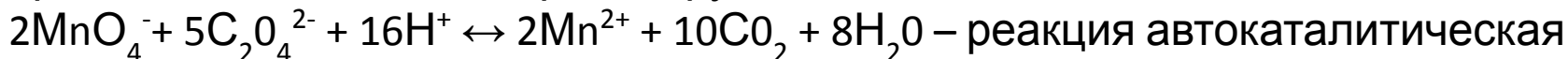
готовят раствор приблизительной концентрации, выдерживают 7-10 дней, фильтруют и стандартизируют, хранят в темных стеклянных бутылках

Титрант: KMnO_4 ;

Реакция метода: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^0=1,51 \text{ В}$

Стандартизация:

применяются оксалат натрия и другие восстановители:



Среда: сернокислая (1-2 М),

Индикаторы: без индикатора (по появлению розовой окраски KMnO_4)

Определяемые вещества:

восстановители: H_2O_2 , Fe (мет.), MnO_2 , NaNO_2 , карбоновые кислоты, соединения с гидразо-группами R-NH-NH-R и др.

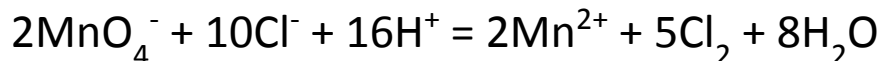
окислители: Fe^{3+} , CeIV, PbO_2 , NO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- .

ДОСТОИНСТВА:

- ✓ не нужно индикатора
- ✓ возможность использования широкого интервала pH
- ✓ высокое значение E^0
- ✓ дешевый и доступный реагент

НЕДОСТАТКИ:

- вторичный стандартный раствор
- неустойчивость стандартного раствора
- затруднительно титрование в присутствии Cl^-



(для уменьшения скорости окисления хлорид-иона используют смесь

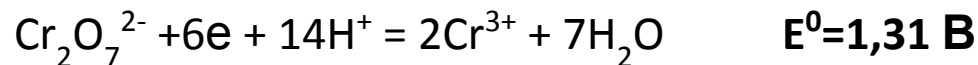
Рейнгарда -Циммермана $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$)

- часто необходимо нагревание

Дихроматометрия

Титрант: $K_2Cr_2O_7$ – первичный стандартный раствор (готовится по точной навеске);

Реакция метода:



Среда: кислая (сульфатная, хлоридная или фосфатная)

Индикаторы: дифениламин, N-фенилантраниловая кислота, дифениламиносульфоновая кислота

Определяемые соединения

восстановители: SO_3^{2-} , I^- , AsO_3^{3-} , аскорбиновая кислота, глицерин, CH_3OH

окислители: обратное титрование: NO_3^- , ClO_3^- , MnO_4^- и др.

ДОСТОИНСТВА:

- ✓ $K_2Cr_2O_7$ – первичный стандартный раствор, устойчивый во времени
- ✓ можно титровать в присутствии Cl^-
- ✓ является достаточно сильным окислителем, способным окислять большинство органических соединений
- ✓ не требует нагревания
- ✓ используется для определения окислителей и восстановителей

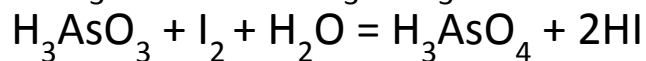
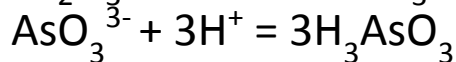
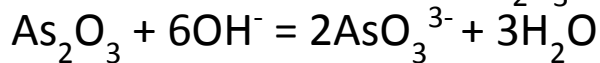
НЕДОСТАТКИ:

- более слабый окислитель, чем $KMnO_4$
- медленное протекание реакции
- необходимы индикаторы
- часто обратное титрование из-за невысокой скорости реакции

Стандартные потенциалы многих восстановителей меньше $E^{\circ}I^{-}/I_2$, а многих окислителей — выше, поэтому система служит для определения и окислителей, и восстановителей.

Йодиметрия (метод определения восстановителей) - рабочий раствор I_2 .

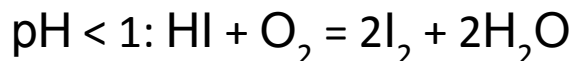
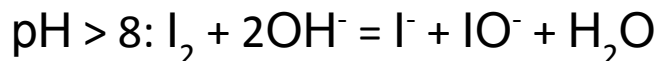
Стандартизация: As_2O_3 , $Na_2S_2O_3$



Реакция метода: $I_2 + 2e = 2I^{-}$

Условия титрования:

титрование ведут на холоде $1 < pH < 8$

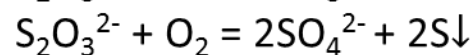
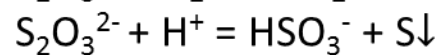
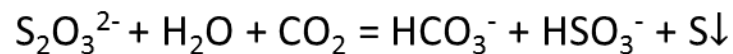


Его используют для определения мышьяка (III) и мышьяка (V) после предварительного восстановления его до мышьяка (III).

Индикатор - крахмал

Йодометрия (метод определения окислителей)

Титрант: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ вторичный стандартный раствор, добавляют Na_2CO_3 , добавляют Na_2CO_3 , стандартизируют через 1 сутки

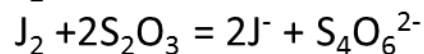
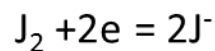


Стандартизация: по KIO_3 , KBrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



Выделившийся через несколько минут йод титруют раствором тиосульфата в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски йодкрахмального комплекса:

Реакция метода:



Индикаторы: 1 % раствор крахмала (добавляют в конце титрования, когда окраска раствора станет соломенно-желтой, титруют до исчезновения синей окраски)

Определяемые вещества: окислители - H_2O_2 , Cu^{2+} , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4

ЙОДИМЕТРИЯ И ЙОДОМЕТРИЯ

ДОСТОИНСТВА:

- ✓ наивысшая точность среди всех окислительно-восстановительных методов
- ✓ возможность титровать без индикатора
- ✓ возможность использовать для неводного титрования

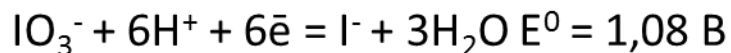
НЕДОСТАТКИ:

- летучесть (изменение титра) и вторичность стандартных растворов
- невозможность титровать в очень кислых и щелочных растворах
- часто необходимы специальные условия (E^0 небольшой)
- часто обратное титрование

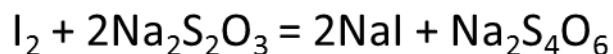
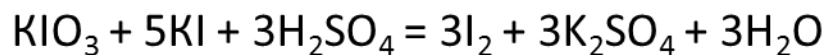
ЙОДАТОМЕТРИЯ

Титрант: KIO_3 первичный стандартный раствор, устойчив при хранении

Уравнение метода:



Стандартизация: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



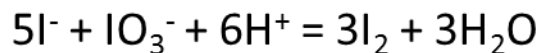
Индикаторы: 1% крахмал,

Определяемые соединения

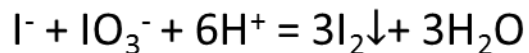
прямое титрование – восстановители: I^- , SO_3^{2-} ,

SC^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

Йодид:



Аскорбиновая кислота:

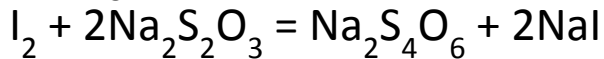
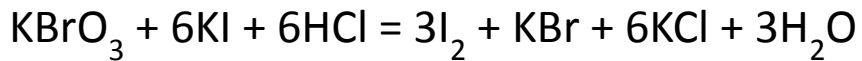


обратное титрование – окислители: Sn(IV) , Sb(V) , As(V) .

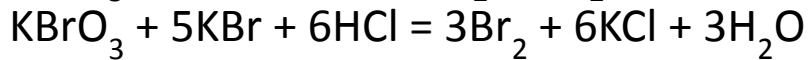
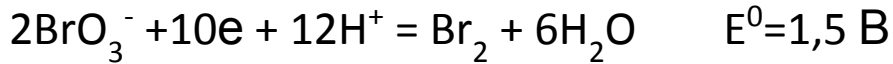
БРОМАТОМЕТРИЯ

Титрант: KBrO_3 – первичный стандартный раствор, устойчив во времени

Стандартизация: йодометрическая



Реакция метода:



Титрование при $C_{\text{HCl}} > 1$ моль/л

Индикаторы: метиловый оранжевый, метиловый красный.

Определяемые вещества: Sn(II) , As(III) , Sb(III) ,

Fe(II) , H_2O_2 , NO_2^- , SCN^- , As_2O_3 (ЛС - новарсенол, миасенол, аминарсон, осарсол), пероксид водорода, нитриты, тиоцианаты, гидразины, гидроксилламин и др.

ДОСТОИНСТВА:

- ✓ Первичный стандартный раствор и хранится длительно
- ✓ Используется для определения многих органических веществ
- ✓ При введении Hg^{2+} образуется $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, поэтому увеличивается потенциал системы
- ✓ $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$.

НЕДОСТАТКИ:

- Окисление некоторых органических веществ сопровождается нежелательными явлениями гидролиза, замещения, присоединения.
- Реакция может быть не стехиометрической

Комплексометрия (КМТ)



Лиганды: галогенид-ион, гидроксил-ион, азотистые основания (аммиак, пиридин), органические соединения, имеющие в своем составе функциональные группы, содержащие –ОН, –О-, N, As, S, P, –Cl, –I, –Br.

Лиганды классифицируются по числу пар электронов, способных отдавать их иону металла.

Лиганды, отдающие одну пару электронов называются монодентатными

2 пары - бидентатные	} полидентатные
3 пары – тридентатные	
4 пары - тетрадентатные	
5 пар – пентадентатные	
6 пар - гексадентатные	

Меркуриметрия

Для определения анионов

Метод основан на образовании комплексов ионов ртути с Cl^- , Br^- , CNS^- и др.

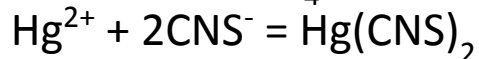
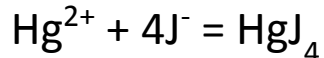
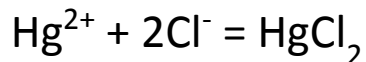
Основная реакция: $\text{Hg}^{2+} + 2\text{X}^- = \text{HgX}_2$

Рабочий раствор: раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

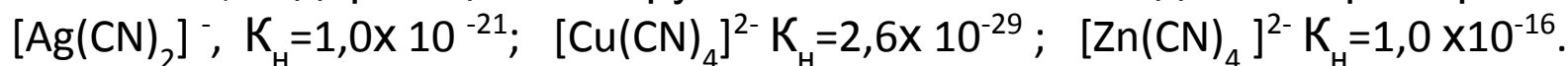
Стандартизация:

Вторичный стандарт. Устанавливают по титрованному раствору NaCl

Примеры:



Цианометрия – метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабодиссоциирующих цианидных комплексов металлов, содержащих CN^- -группы в качестве лигандов. Например:

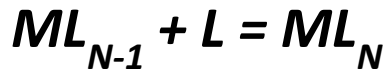
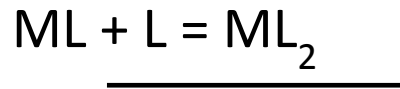


$$\beta = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times K_5 \times K_6 = \frac{[\text{AlF}_6]^{3-}}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^6}$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ



Ступенчатые

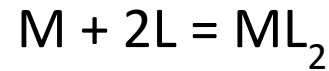


$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M \times a_L}$$

$$K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} \times a_L}$$

$$K_N = \frac{a_{ML_N}}{a_{ML_{N-1}} \times a_L}$$

Суммарные



$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 \times K_2$$

$$\beta_N = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_N$$

$$\beta_1 = \frac{a_{ML}}{a_M \times a_L}$$

$$\beta_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_M \times a_L^2}$$

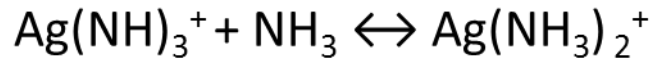
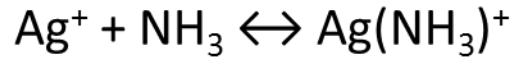
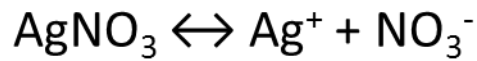
$$\beta_N = \frac{a_{ML_N}}{a_M \times a_L^N}$$

K – ступенчатые константы устойчивости

β – общие (суммарные константы) устойчивости

МОЛЯРНАЯ ДОЛЯ

$$\alpha_{ML_N} = \frac{[ML_N]}{C_M} \quad \alpha_M = \frac{[M]}{C_M}$$



$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]^2}$$

$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_{\text{Ag}}} = \frac{1}{1 + \beta_1 \times [\text{NH}_3] + \beta_2 \times [\text{NH}_3]^2}$$

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{C_{\text{Ag}}} = \frac{\beta_2 \times [\text{NH}_3]^2}{1 + \beta_1 \times [\text{NH}_3] + \beta_2 \times [\text{NH}_3]^2} = \beta_2 \times [\text{NH}_3]^2 \times \alpha_M$$

$$\alpha_{ML_N} = \frac{[ML_N]}{C_M} = \beta_N \times [L]^N \times \alpha_M, \text{ где}$$

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 \times [L] + \beta_2 \times [L]^2 + \dots + \beta_N \times [L]^N}$$

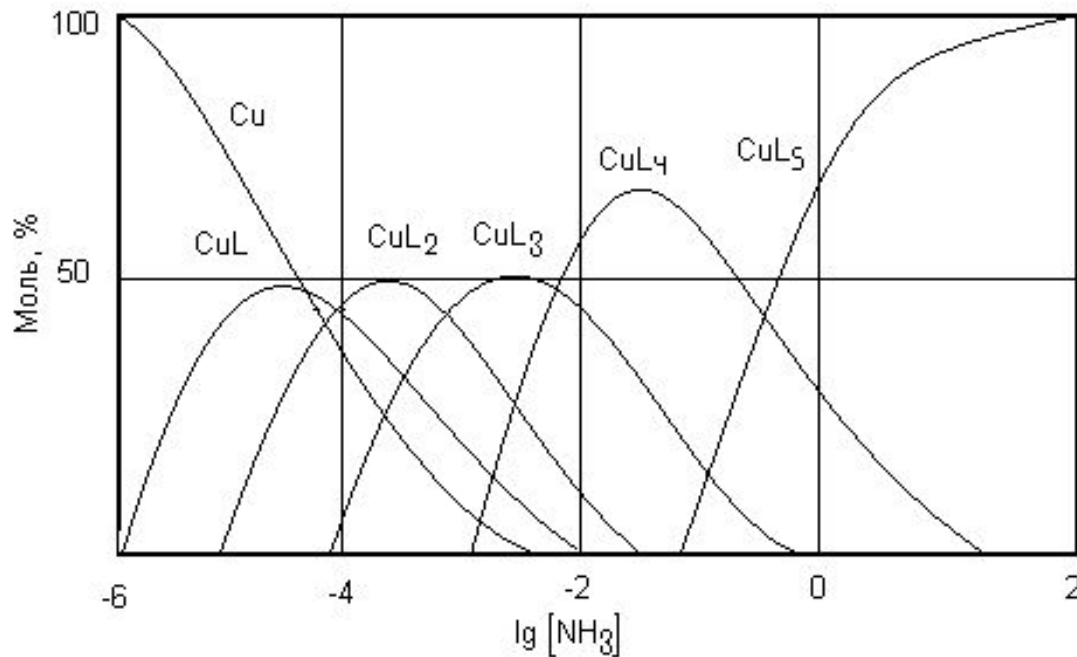
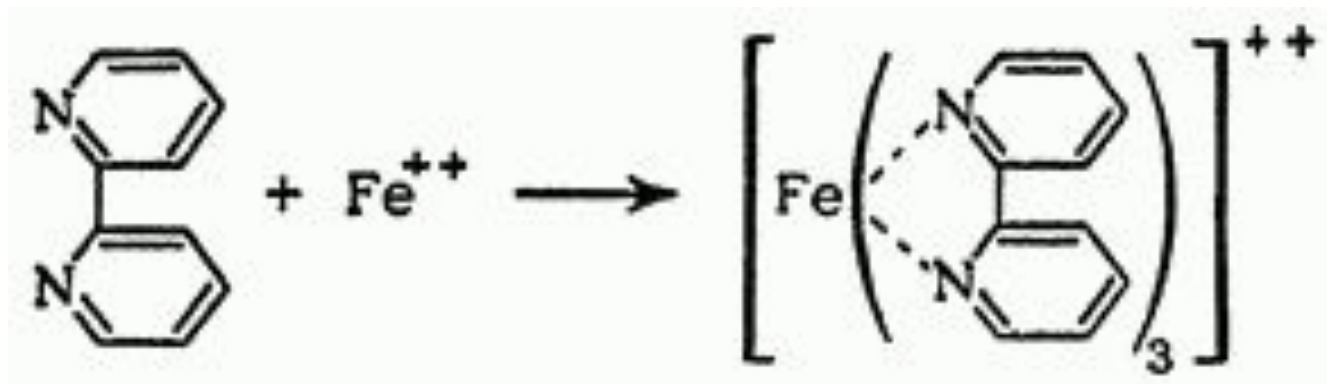


Диаграмма
равновесий в системе
M-L при ступенчатом
комплексобразовании
и

В случае титрования монодентатным лигандом с образованием комплекса ML_4 ($K_1 = 10^8$; $K_2 = 10^6$; $K_3 = 10^4$ и $K_4 = 10^3$) скачок на кривой титрования практически не наблюдается, и определение ионов металлов таким титрованием невозможно.

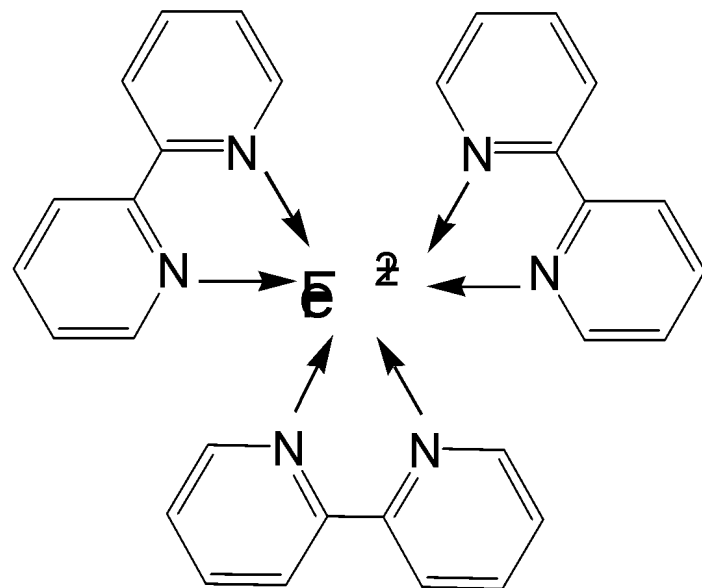
К таким соединениям относится, например $[CuNH_3]^{2+}$ $[Cu(NH_3)_5]^{2+}$. Точку эквивалентности определить трудно, т.к. почти при любых соотношения ионов металла и лиганда в растворе одновременно существуют комплексы различного состава. Поэтому в КМТ монодентатные лиганды используются редко.

Полидентантные лиганды способны образовывать несколько комплексных соединений с ионом металла в зависимости от его концентрации



С ионами Fe^{2+} - комплекс синего цвета, с Fe^{3+} - красного

Наиболее устойчивы комплексы с 5-ти и 6-ти членными циклами. Это эмпирическое правило вывел Л.А. Чугаев



Комплексометрия

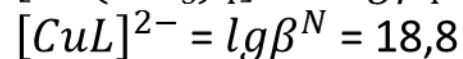
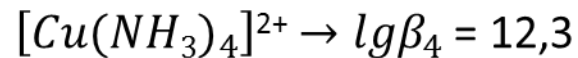
Комплексоны (полидентатные органические реагенты). Г. Шварценбах с сотр. (1945).

Комплексоны по Г. Шварценбаху группа полиаминополиуксусных кислот, содержащих иминодиацетатные фрагменты — $N(CH_2COOH)_2$, связанные с различными алифатическими и ароматическими радикалами.

Некоторые **комплексоны**, которые известны сегодня:

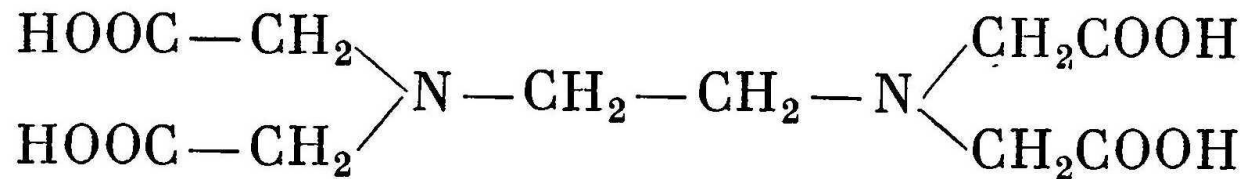
- ✓ тридентатные — иминодиуксусная кислота;
- ✓ тетрадентатные — нитрилтриуксусная, нитрилтриметиленфосфоновая кислоты;
- ✓ пентадентатные — N-этилэтилендиамин- N, N', N' -триуксусная кислота;
- ✓ гексадентатные — этилендиаминтетрауксусная, о-фенилендиаминтетрауксусная, о-фенилен-диамин- N, N -бис (диметиленфосфоновая) кислоты;
- ✓ гептадентатные — 2- гидрокси-1,3-диаминопропилен- N, N, N', N' - тетрауксусная кислота;
- ✓ октадентатные — диэтилентриаминпентауксусная кислота.

Хелатный эффект - повышение устойчивости комплекса с увеличением дентатности лигандов (увеличение числа циклов).

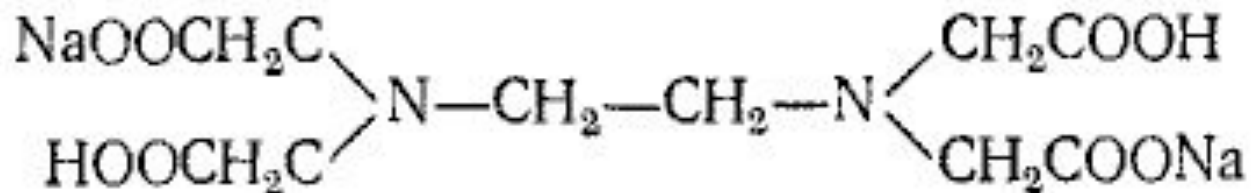


L = ЭДТА

ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНАЯ КИСЛОТА, КОМПЛЕКСОН II, H_4Y



ДИНАТРИЕВАЯ СОЛЬ ЭДТА, КОМПЛЕКСОН III, Na_2H_2Y



В зависимости от pH могут существовать H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} , в особо кислых средах H_5Y^+ , H_6Y^{2+}

Константы кислотной диссоциации:

$$pK_1 = 2,06; pK_2 = 2,67; pK_3 = 6,16; pK_4 = 10,26$$

Влияние концентрации ионов водорода на равновесие ЭДТА с ионами металлов можно оценить количественно через условные константы устойчивости. По

реакции $M^{z+} + H_2Y^{2-} = MY^{(z-4)+} + 2H^+$ имеем

$$\beta' = \frac{[MY^{(z-4)+}][H^+]^2}{[M^{z+}][H_2Y^{2-}]} \quad [MY^{(z-4)+}] = \frac{\beta'[M^{z+}][H_2Y^{2-}]}{[H^+]^2}$$

$$\beta' = \alpha_y \times \beta$$

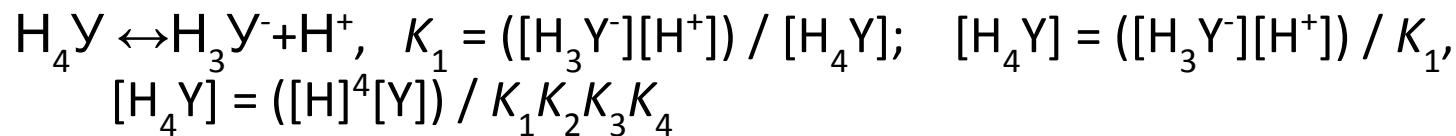
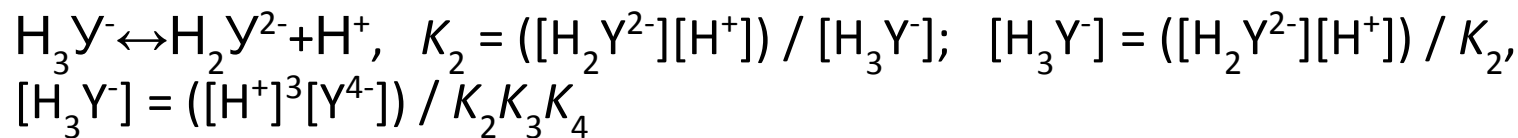
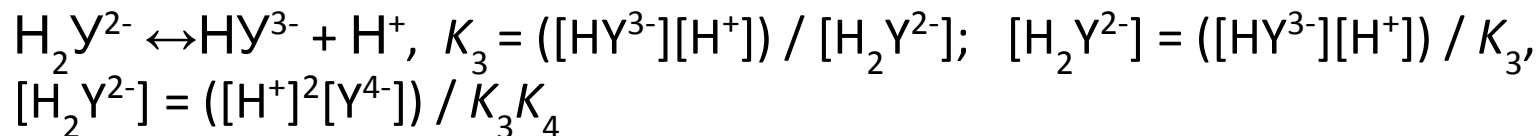
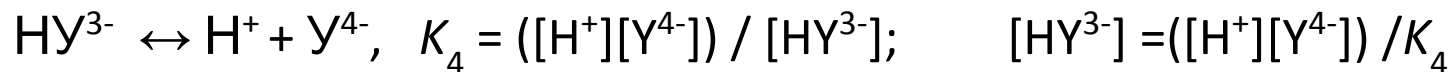
α_y - доля свободной формы аниона

$$\alpha_y = \frac{[Y]}{C_{\text{эдта}}}$$

$$C_{\text{эдта}} = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

$$\frac{1}{\alpha_y} = \frac{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]}{[Y^{4-}]}$$

$$\frac{1}{\alpha_y} = 1 + \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}]} + \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}]} + \frac{[H_3Y^-]}{[Y^{4-}]} + \frac{[H_4Y]}{[Y^{4-}]}$$



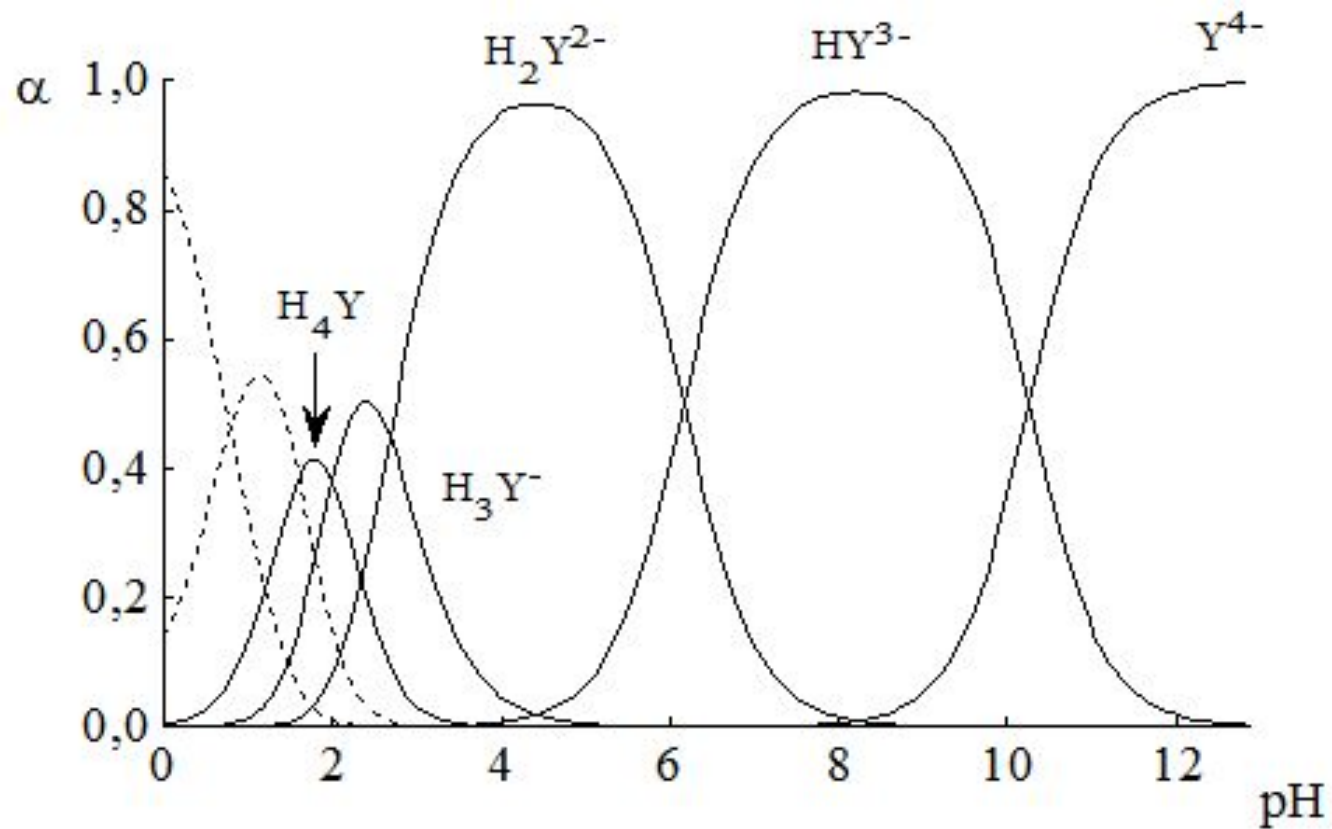
$$\frac{1}{\alpha_y} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3 \times K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2 \times K_3 \times K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4}$$

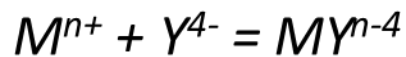
Или

$$\alpha_y = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H]^4 + K_1 [H]^3 + K_1 K_2 [H]^2 + K_1 K_2 K_3 [H] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$\frac{1}{\alpha_y} = 1 + \beta_4 [H^+] + \beta_3 \beta_4 [H^+]^2 + \beta_2 \beta_3 \beta_4 [H^+]^3 + \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4 [H^+]^4$$

Распределительная диаграмма для ЭДТА





$$\beta_T = \frac{a_{MY}}{a_M \times a_Y};$$

$$\beta_K = \frac{[MY]}{[M] \times [Y]};$$

$$\beta' = \frac{[MY]}{C_M \times C_Y}$$

$$\beta_K = f(T, P, j);$$

$$\beta' = f(T, P, j, \alpha)$$

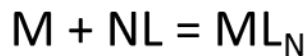
$$a_M = C_M \times \alpha_M \times f_M$$

$$a_Y = C_Y \times \alpha_Y \times f_Y$$

$$\beta' = \beta_T \times \alpha_M \times \alpha_Y \times f_M \times f_Y$$

$$\beta' \geq 10^8$$

Конкурирующие реакции по металлу



L = OH⁻, NH₃ и др.

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 \times [L] + \beta_2 \times [L]^2 + \dots + \beta_N \times [L]^N}$$

КРИВЫЕ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

0,01 М раствора Ni^{2+} титруют 0,01 М раствором ЭДТА, $V_{\text{тр}} = 100$ мл, при $\text{pH} = 5$ $\beta'_{\text{NiY}} = 10^{12,8}$.

1. До начала титрования, когда в титруемый раствор титрант не добавлен, $\text{pNi} = -\lg C_{\text{Ni}} = -\lg 0,01 = 2$. Если $\alpha_{\text{Ni}} \neq 1$, то $\text{pNi} = -\lg (C_{\text{Ni}} \times \alpha_{\text{Ni}})$

2. До точки эквивалентности концентрацию никеля рассчитывают по уравнению

$$[\text{Ni}] = \frac{C_{\text{Ni}}^0 \times V_{\text{Ni}}^0 - C_{\text{ЭДТА}}^0 \times V_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{Ni}}^0 + V_{\text{ЭДТА}}}$$

где $V_{\text{ЭДТА}}$ – объем добавленного титранта, мл.

3. В точке эквивалентности в соответствии с уравнением $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{NiY} + 2\text{H}^+$

$[\text{Ni}] = [\text{Y}]$ $[\text{NiY}] = C_{\text{ЭДТА}}$, тогда

$\beta'_{\text{NiY}} = \frac{[\text{NiY}]}{[\text{Ni}] \times [\text{Y}]}$, и $\beta'_{\text{NiY}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}}}{[\text{Ni}]^2}$, тогда

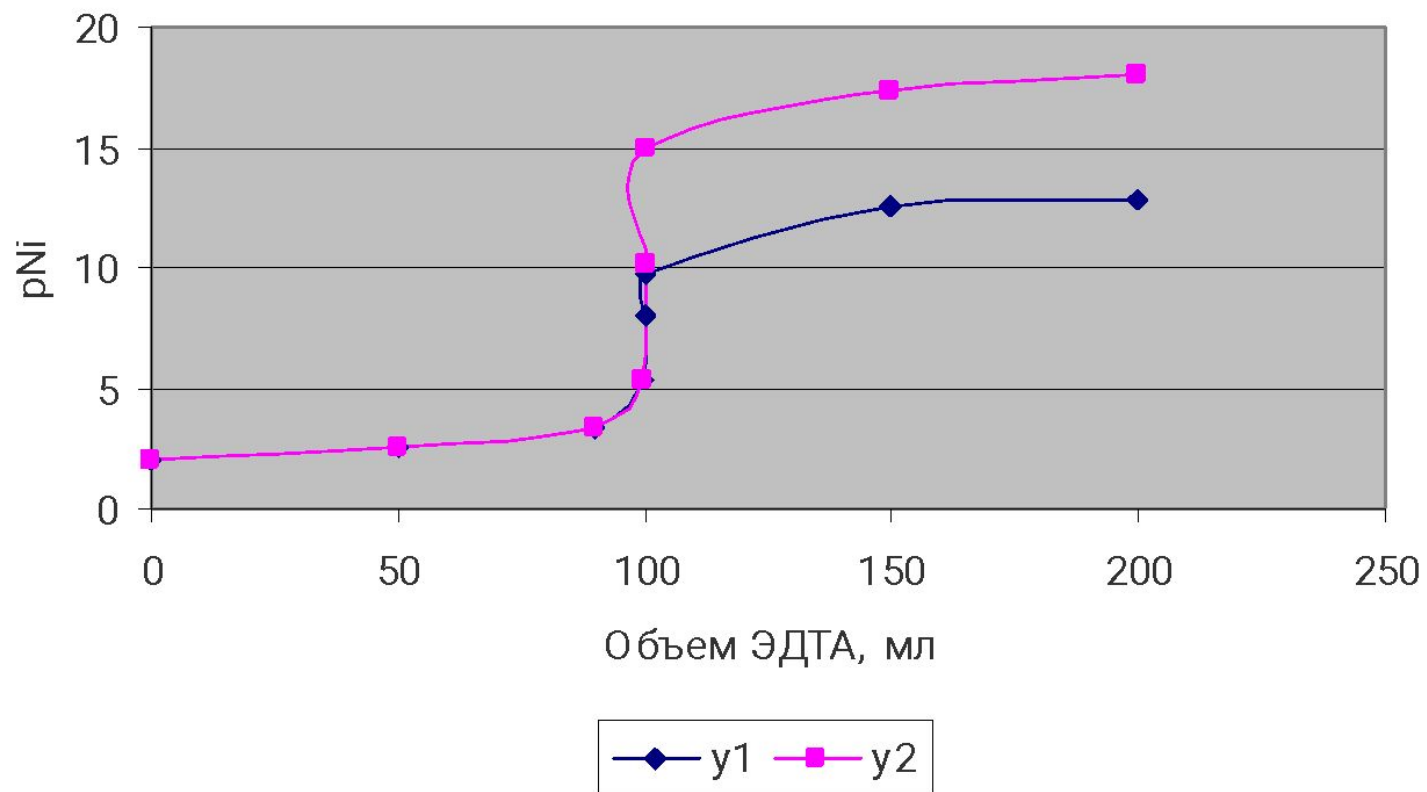
$$[\text{Ni}] = \sqrt{\frac{C_{\text{ЭДТА}}}{\beta'_{\text{NiY}}}}$$

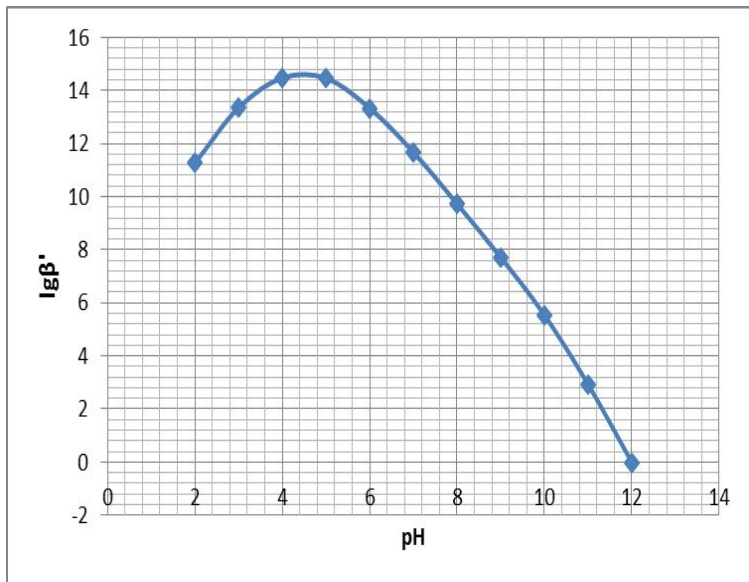
Если $\alpha_{\text{Ni}} \neq 1$, то $[\text{Ni}] = C_{\text{Ni}} \times \alpha_{\text{Ni}}$, тогда $[\text{Ni}] = \alpha_{\text{Ni}} \times \sqrt{\frac{C_{\text{ЭДТА}}}{\beta'_{\text{NiY}}}}$

4. После точки эквивалентности: $[\text{NiY}] = C_{\text{ЭДТА}}$, тогда $[\text{Ni}] = [\text{NiY}] / \beta'[\text{Y}]$.

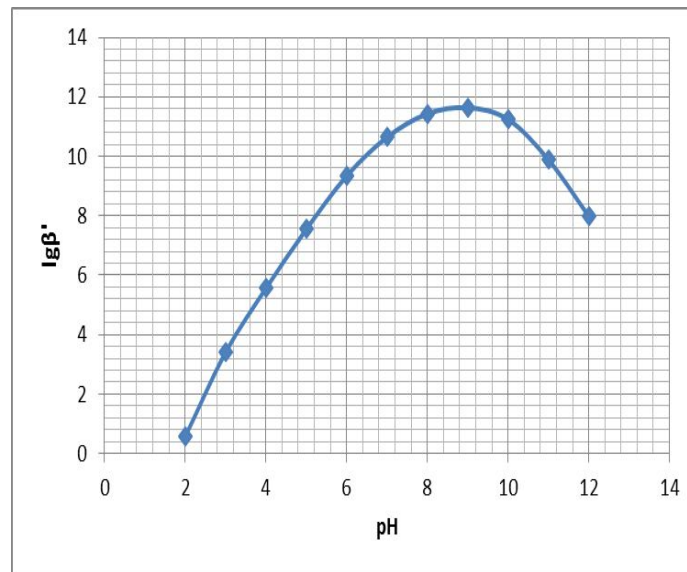
Изменение рNi в процессе титрования раствора Ni²⁺ раствором ЭДТА

Точки титрования	Добавлено ЭДТА, мл	Концентрация Ni ²⁺ , моль/л		рNi = - lg [Ni]	
		рН = 5	рН = 10	рН = 5	рН = 10
1	0	0,01	0,01	2	2,0
2	50	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	2,48	2,48
3	90	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	3,28	3,28
4	99,9	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	5,3	5,3
5	100	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-11}$	7,96	10,15
6	100,1	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	9,8	15,0
7	150	$3 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-18}$	12,5	17,3
8	200	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-18}$	12,8	18,0

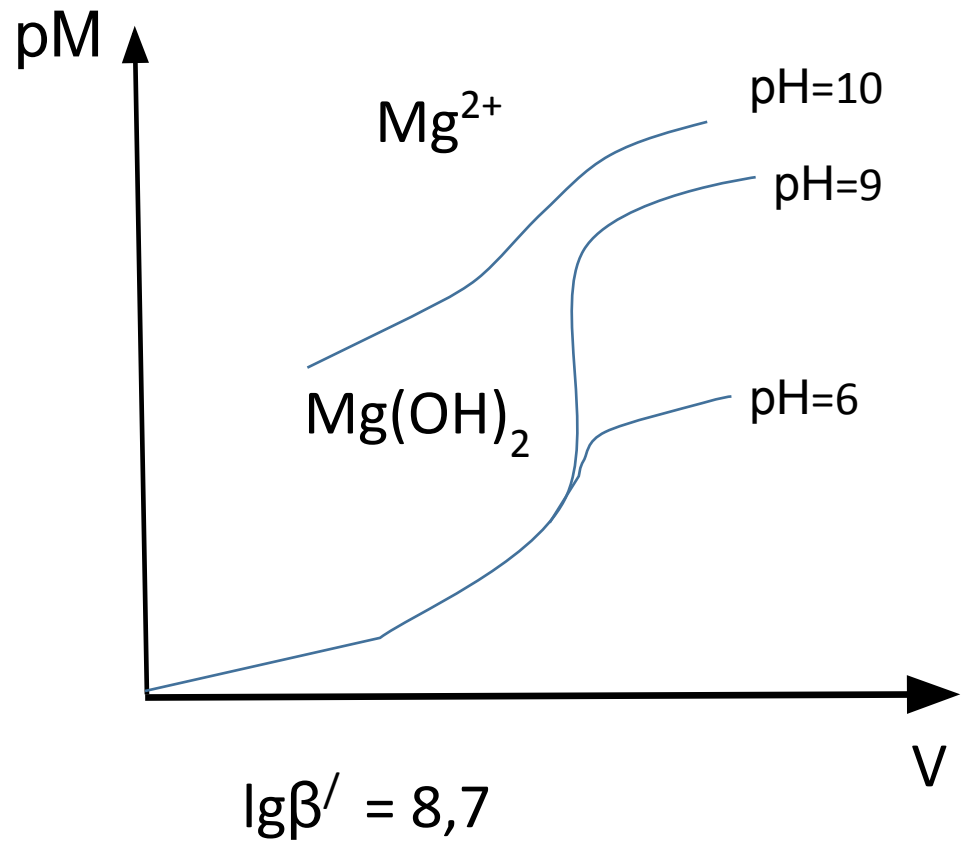
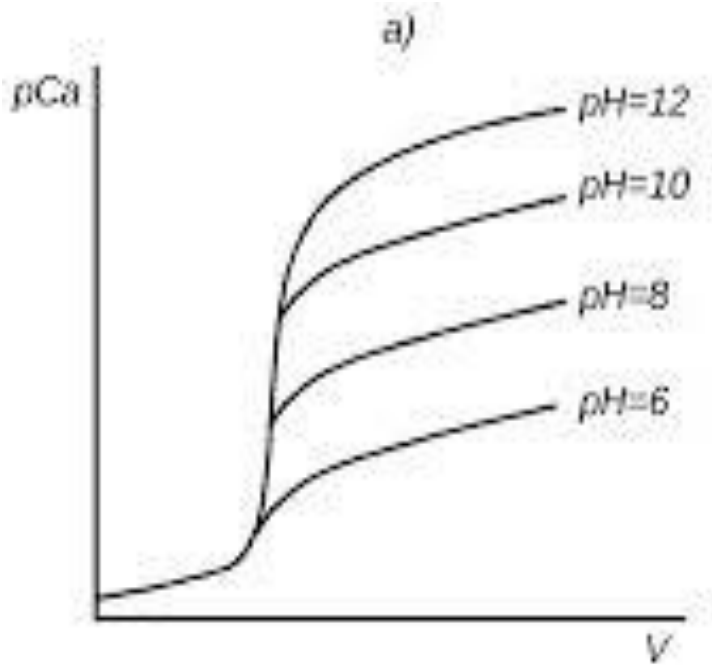




Fe³⁺



Fe²⁺



ИНДИКАТОРЫ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ



окр1 б/ц б/ц окр2

Выбор индикатора

- $\beta_{MJnd} \geq 10^4$
- $\frac{\beta_{MY}}{\beta_{MJnd}} \geq 10^4$
- $\frac{M}{Jnd} = \frac{1}{1}$
- $\frac{C_{Jnd}}{C_M} < 10^{-2}$
- комплекс MJnd – лабильный
- переход окраски контрастный

Пример: эриохром черный Т

	H_2Jnd^-	$HJnd^{2-}$	Jnd^{3-}
pH	0-6	7-11	12-13
	красная	синяя	желтая

MJnd - **виннокрасный**

СПОСОБЫ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

- ✓ Прямое титрование применяют для определения ионов металлов, быстро реагирующих с ЭДТА. Определяется порядка 25 катионов металлов.
- ✓ Обратное титрование применяется для определения катионов, образующих очень устойчивые комплексы, но их образование идет медленно или для титрования нельзя подобрать подходящий индикатор. В этом случае избыток ЭДТА оттитровывают стандартным раствором магния или цинка.
- ✓ Вытеснительное титрование. В этом случае в анализируемый раствор вводят избыток ЭДТА в виде комплекса с магнием или цинком. Если катион определяемого металла образует с ЭДТА более устойчивый комплекс, чем магний или цинк, то протекает реакция: $MgY^{2-} + M^{2+} \leftrightarrow MY^{2-} + Mg^{2+}$

Высвободившийся магний титруют стандартным раствором ЭДТА. Прием

удобен, если отсутствует подходящий индикатор для непосредственного

титрования определяемого иона

- Регулирование кислотности среды
- Использование маскирующих веществ: CN^- (Mg, Cu), $S_2O_3^{2-}$ (Zn, Cu), F^- (Cu, Al)
- Предварительное осаждение малорастворимых соединений: OH^- , $C_2O_4^{2-}$, S^{2-}
- Кинетическое маскирование аквакомплексы Cr^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} инертны, можно опродолжать Fe^{3+} , Cu^{2+} которые практически мгновенно

Методы осадительного титрования

Осадительное титрование основано на реакциях образования осадков малорастворимых соединений. Для этого пригодны только некоторые реакции, удовлетворяющие определенным условиям:

- Реакция должна протекать строго по уравнению и без побочных процессов,
- Образующийся осадок должен быть практически нерастворимым и выпадать достаточно быстро, без образования пересыщенных растворов,
- Необходимо иметь возможность определять КТТ с помощью индикатора,
- Явления адсорбции (соосаждения) должны быть минимизированы, чтобы не исказить результат определения.

В основе образования осадков закон действия масс: $\text{ПРА}_{\text{m}}\text{B}_{\text{n}} = [\text{A}]^{\text{m}} * [\text{B}]^{\text{n}} = \text{const}$,

где [A] и [B] – концентрации катионов и анионов, образующихся при электролитической диссоциации электролита $\text{A}_{\text{m}}\text{B}_{\text{n}}$

Аргентометрическое титрование

Метод основан на реакции осаждения ионов Cl^- и Br^- катионами серебра с образованием малорастворимых галогенидов:



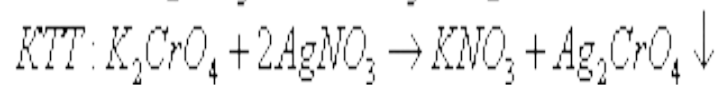
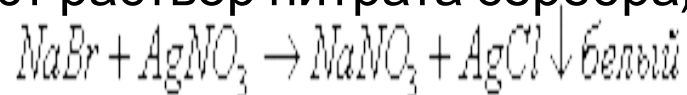
Кривые титрования в аргентометрии обычно строят в координатах pCl (или pAg) – $f(V_{\text{T}})$. Произведение растворимости $\text{PRAgCl} = 10^{-10}$.

1. В начальной точке кривой титрования концентрация хлорид-ионов, равна концентрации NaCl , т.е. 0,1 моль/л и $\text{pCl} = 1$.
2. До ТЭ: $\text{pCl} = -\lg C_0 - \lg(1-f)$.
3. В ТЭ: $\text{pCl} = \text{pAg} = -\frac{1}{2} \lg \text{ПР} = 5$
4. После ТЭ: $\text{pCl} = -\lg \text{ПР} + \lg C_{\text{T}} + \lg(f-1)$.

Кривые титрования симметричны относительно ТЭ.

Интервал скачка при аргентометрическом титровании зависит от концентрации растворов и от значения ПР осадка. Чем меньше величина ПР получающегося в результате титрования соединения, тем шире интервал скачка на кривой титрования и тем легче фиксировать конечную точку титрования с помощью индикатора.

Метод Мора. Сущность его состоит в прямом титровании галогенид-ионов раствором нитрата серебра с индикатором хроматом калия до побурения белого осадка. Кирпично-красный осадок хромата серебра появляется лишь после добавления избытка ионов Ag^+ , когда все галогенид-ионы уже осаждены. При этом всегда к анализируемой жидкости приливают раствор нитрата серебра, а не наоборот.



кирпично - красный

Метод Фольгарда. Суть его можно выразить схемами:



К жидкости, содержащей Cl^- , приливают избыток титрованного р-ра нитрата серебра. Затем остаток AgNO_3 обратно оттитровывают р-ром тиоцианата и вычисляют результат. Индикатор метода Фольгарда — $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - насыщенный раствор железо-аммонийных квасцов. Пока в титруемой жидкости имеются ионы Ag^+ , прибавляемые анионы SCN^- связываются с выделением осадка AgSCN , но не взаимодействуют с ионами Fe^{3+} . Однако после точки эквивалентности малейший избыток NH_4SCN (или KSCN) вызывает образование кроваво-красных ионов $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$. Благодаря этому удается определить эквивалентную точку.

Практические аспекты титриметрических методов анализа

1) метод пипетирования – навеску определяемого или стандартного вещества растворяют в мерной колбе большого объема, затем отбирают пипеткой на титрование несколько порций (аликвот). Объем аликвоты подбирают так, чтобы на титрование затрачивалось 15-25 мл раствора из бюретки;

2) метод отдельных навесок – берут несколько навесок определяемого или стандартного вещества, каждую из которых растворяют в воде и отдельно титруют. Массу одной навески подбирают так, чтобы на титрование затрачивалось 15-25 мл раствора из бюретки.

Посуда, используемая для проведения титриметрических измерений

В титриметрических методах анализа используют два типа химической посуды:

- для точного измерения объема (бюретки, пипетки, мерные колбы);
- для примерного измерения объема (цилиндры, мензурки, мерные стаканы).

Первый тип посуды используется, когда необходимо точно измерить объем, например: для отбора точного объема пробы (пипетка), для измерения точного объема рабочего раствора, израсходованного в процессе титрования (бюретка), для приготовления первичного стандарта (мерная колба) и т.п.

Второй тип посуды используется, когда нет необходимости точно измерять

Вычисление и обработка результатов анализа

При проведении титриметрических измерений возможны следующие источники ошибок:

- ✓ погрешности при стандартизации титранта;
- ✓ выбор неподходящего индикатора;
- ✓ субъективные трудности обнаружения изменения окраски раствора;
- ✓ конкурирующие равновесия в растворах.

Для получения наиболее достоверных результатов анализа требуется проведение статической обработки экспериментальных данных.

При проведении n числа измерений по результатам этих измерений вычисляют среднее значение:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Стандартное отклонение S при этом числе измерений:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}},$$

где $n - 1 = f$ – число степеней свободы.

Доверительный интервал для среднего значения:

$$\Delta \bar{x} = \pm \frac{St_{\alpha, f}}{\sqrt{n}}$$

где $t_{\alpha, f}$ – коэффициент Стьюдента, зависимый от числа степеней свободы f и вероятности α .

Результат анализа представляется в виде: $\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$