

Индикаторные ошибки кислотно-основного титрования

Водородная ошибка возникает, когда
недотитрована сильная кислота,
перетитровано сильное или слабое основание

Водородная ошибка – отношение количества
ионов водорода $n(\text{H}^+)$ в конце титрования к
первоначально взятому количеству вещества
 $n(\text{X})$

$$X_{(\text{H}^+)} = \frac{n(\text{H}^+)_{\text{к.т.}}}{n(\text{X})} \cdot 100\%$$

$$n(X) = C_{\text{ЭКВ}}(X) \cdot V(X)$$

$C_{\text{ЭКВ}}(X)$ – молярная концентрация эквивалента
первоначально взятого вещества

$V(X)$ – объем первоначально взятого вещества

$$n(\text{H}^+)_{\text{к.т.}} = [\text{H}^+]_{\text{к.т.}} \cdot V_{\text{к.т.}}$$

$V_{\text{к.т.}}$ – объем в конце титрования

$$V_{\text{к.т.}} = V(X) + V(T)$$

$$X(\text{H}^+) = \frac{[\text{H}^+]_{\text{к.т.}} \cdot (V(\text{X}) + V(\text{T}))}{C_{(1/z \text{ X})} \cdot V(\text{X})} \cdot 100\%$$

$$\text{pH}_{\text{к.т.}} = \text{pT}_{\text{Ind}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{к.т.}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-\text{pT}}$$

$$X(\text{H}^+) = \frac{10^{-\text{pT}} \cdot (V(\text{X}) + V(\text{T}))}{C_{\text{экв}}(\text{X}) \cdot V(\text{X})} \cdot 100\%$$

Гидроксильная ошибка обусловлена наличием гидроксид-ионов в конце титрования и возникает, когда недотитровано сильное основание, перетитрована сильная или слабая кислота

$$X(\text{OH}^-) = \frac{n(\text{OH}^-)_{\text{к.т.}}}{n(\text{X})} \cdot 100\%$$

$$n(\text{OH}^-)_{\text{к.т.}} = [\text{OH}^-]_{\text{к.т.}} \cdot (V(\text{X}) + V(\text{T}))$$

$$n(\text{X}) = C_{\text{ЭКВ}}(\text{X}) \cdot V(\text{X})$$

$$X(\text{OH}^-) = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{к.т.}} \cdot (V(\text{X}) + V(\text{T}))}{C_{\text{ЭКВ}}(\text{X}) \cdot V(\text{X})} \cdot 100\%$$

$$\text{pH}_{\text{к.т.}} = \text{pT}_{\text{Ind}} \quad \text{т.к. } \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

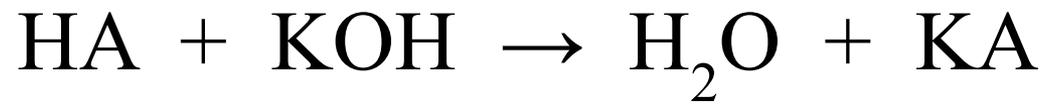
$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - \text{pT}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-(14 - \text{pT})} = 10^{\text{pT} - 14}$$

$$\mathbf{X(\text{OH}^-)} = \frac{\mathbf{10^{\text{pT} - 14} \cdot (V(\text{X}) + V(\text{T}))}{\mathbf{C_{\text{ЭКВ}}(\text{X}) \cdot V(\text{X})}} \cdot \mathbf{100\%}$$

Кислотная ошибка возникает, когда остается недотитрованной слабая кислота

Кислотная ошибка – отношение концентрации недотитрованной кислоты в конце титрования к ее оттитрованной части



$$X_{(\text{HA})} = \frac{[\text{HA}]_{\text{к.т.}}}{[\text{A}^-]_{\text{к.т.}}} \cdot 100\%$$

Оттитрованная часть кислоты будет определяться анионами соли



$$K_{\text{к-ты}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{к.т.}} \cdot [\text{A}^-]_{\text{к.т.}}}{[\text{HA}]_{\text{к.т.}}}$$

$$\frac{[\text{HA}]_{\text{к.т.}}}{[\text{A}^-]_{\text{к.т.}}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{к.т.}}}{K_{\text{к-ты}}}$$

$$X(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+]_{\text{к.т.}}}{K_{\text{к-ты}}} \cdot 100\%$$

$$\text{pH}_{\text{к.т.}} = \text{pT}_{\text{Ind}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{к.т.}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-\text{pT}}$$

$$K_{\text{к-ты}} = 10^{-\text{pK}}$$

$$X(\text{HA}) = \frac{10^{-\text{pT}}}{10^{-\text{pK}_{\text{к-ты}}}} \cdot 100\%$$

$$X(\text{HA}) = 10^{\text{pK}_{\text{к-ты}} - \text{pT}} \cdot 100\%$$

Основная ошибка возникает, когда остается недотитрованным слабое основание

Основная ошибка – отношение концентрации неоттитрованного основания в конце титрования к его оттитрованной части

$$X_{(\text{ВОН})} = \frac{[\text{ВОН}]_{\text{к.т.}}}{[\text{В}^+]_{\text{к.т.}}} \cdot 100\%$$

Аналогично с кислотной ошибкой можно
показать

$$\frac{[\text{BOH}]_{\text{к.т.}}}{[\text{B}^+]_{\text{к.т.}}} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{к.т.}}}{K_{\text{осн}}}$$

$$X(\text{BOH}) = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{к.т.}}}{K_{\text{осн}}} \cdot 100\%$$

$$\text{Т.к. } [\text{OH}^-]_{\text{к.т.}} = 10^{\text{pT}-14} \quad K_{\text{осн}} = 10^{-\text{p}K_{\text{осн}}}$$

$$X(\text{BOH}) = \frac{10^{\text{pT}-14}}{10^{-\text{pK}_{\text{OCH}}}} \cdot 100\%$$

$$\mathbf{X(\text{BOH}) = 10^{\text{pK}_{\text{OCH}} + \text{pT} - 14} \cdot 100\%}$$

Вычислить ошибку титрования 0,2 н. раствора HCl 0,2 н. раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым.

$pT_{(м/о)} = 4 \quad \Rightarrow \quad \text{ошибка водородная}$

$$X_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} \cdot (V(X) + V(T))}{C_{\text{ЭКВ}}(X) \cdot V(X)} \cdot 100\%$$

$$X_{(H^+)} = \frac{10^{-4} \cdot (10 + 10)}{0,2 \cdot 10} \cdot 100 = 0,1\%$$

Индикаторная ошибка должна быть $\leq 0,1\%$

Вычислить индикаторную ошибку титрования
0,2 н. раствора HCl 0,2 н. раствором NaOH с
индикатором фенолфталеином

$pT_{(ф/ф)} = 9 \quad \Rightarrow \quad \text{ошибка гидроксильная}$

$$X_{(OH^-)} = \frac{10^{pT-14} \cdot (V(X) + V(T))}{C_{\text{экв}}(X) \cdot V(X)} \cdot 100\%$$

$$X_{(OH^-)} = \frac{10^{9-14} \cdot (10 + 10)}{0,2 \cdot 10} \cdot 100 = 0,01 \%$$

Вычислить ошибку титрования 0,1 н. раствора муравьиной кислоты 0,1 н. раствором сильного основания с индикатором метиловым красным

$$pT_{(M/K)} = 5$$

$$pK(\text{НСООН}) = 3,76$$

$$pH_{\text{т.э.}} = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{к-ты}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 8,38$$

Раствор недотитрован \Rightarrow ошибка кислотная

$$X(\text{HA}) = 10^{\text{p}K_{\text{к-ты}} - \text{pT}} \cdot 100\%$$

$$X(\text{HA}) = 10^{3,76-5} \cdot 100 = 5,7 \%$$

Индикатор использовать нельзя.

Чему равна ошибка титрования 0,1 н. раствора аммиака 0,1 н. раствором HCl с индикатором крезоловым пурпуровым

$$pT_{(к/п)} = 8$$

$$pK_{(NH_4OH)} = 4,75$$

$$pH_{т.э.} = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg C_{соли} = 5,10$$

Раствор недотитрован \Rightarrow ошибка основная

$$X_{(вОН)} = 10^{pK_{осн} + pT - 14} \cdot 100\%$$

$$X_{(вОН)} = 10^{4,75 + 8 - 14} \cdot 100 = 5,6\%$$