

Титриметрический метод анализа



Титрование смесей протолитов

1. До начала титрования:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{HA} - \frac{1}{2} \lg C_0$$

2. До ТЭ:

$$pH = pK_{HA_1} + \lg \frac{C_{A_1^-}}{C_{HA_1}}$$

Титрование смесей протолитов

3. В первой ТЭ:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{HA_1} + \frac{1}{2} pK_{HA_2}$$

4. После первой ТЭ:

$$pH = pK_{HA_2} + \lg \frac{C_{A_2^-}}{C_{HA_2}}$$

Титрование смесей протолитов

3. Во второй ТЭ:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HA_2} + \lg C_{A_2^-}$$

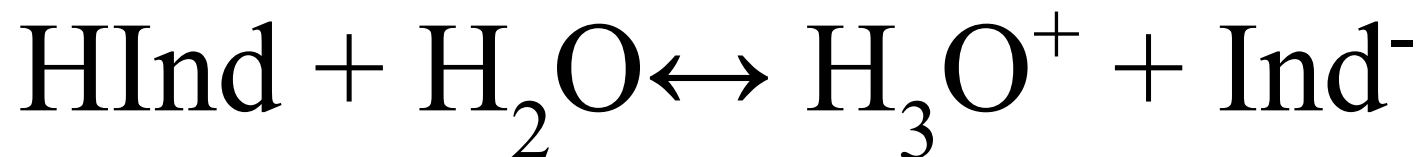
4. После второй ТЭ:

$$pH = 14 - pOH.$$

Ионная теория



Протолитическая теория



Хромофоры

Таутомеры

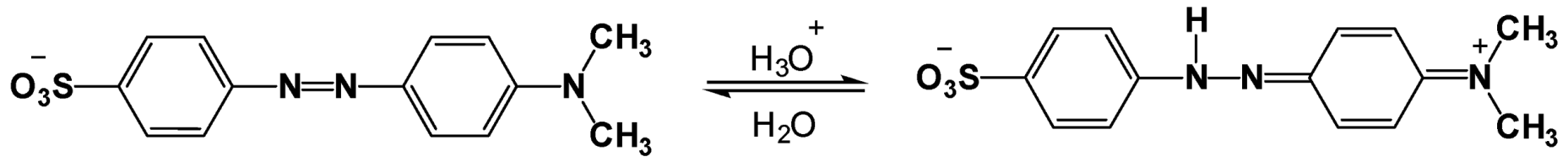
Ауксохромы:

Hal^- , $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$,
 $-\text{NHCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

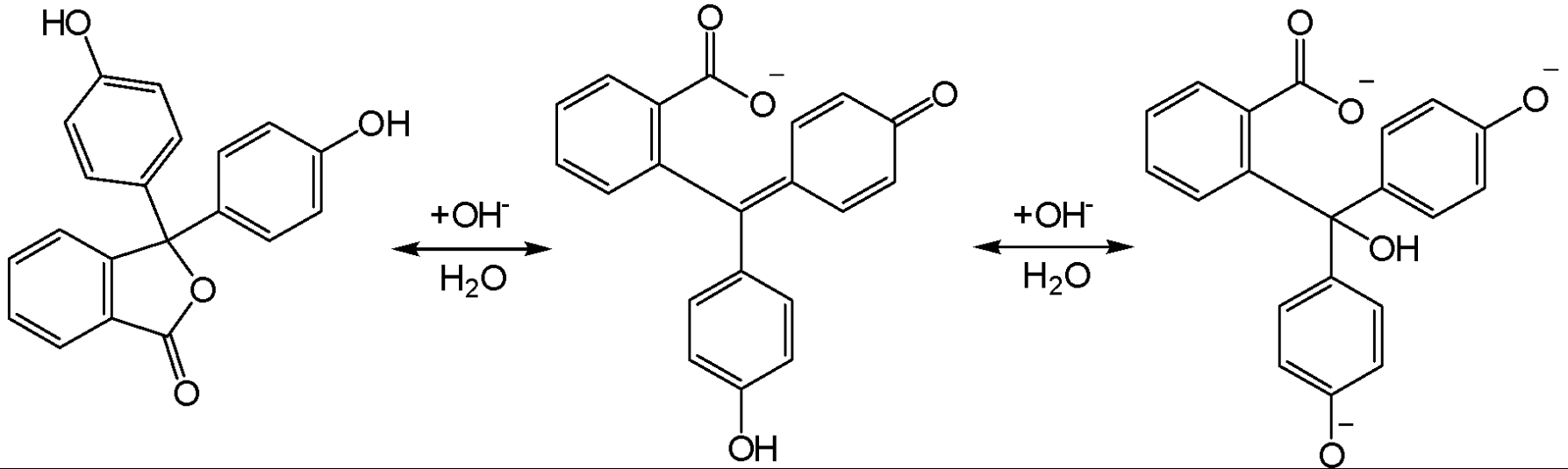
Требования к индикаторам

- I. Индикатор должен обладать высоким светопоглощением, чтобы окраска даже его небольшого количества ($C_{Ind} = 10^{-5} - 10^{-4}$ моль/л) была заметна для человеческого глаза. Большие концентрации индикатора могут привести к заметному расходу на него титранта.
- II. Переход окраски должен быть контрастным.
- III. Область перехода окраски должна быть как можно уже.
- IV. Изменение цвета индикатора должно происходить резко. Количество протолита, необходимое для изменения цвета индикатора должно быть настолько мало, чтобы не искажать результаты титрования.
- V. Изменение цвета индикатора должно быть обратимым.

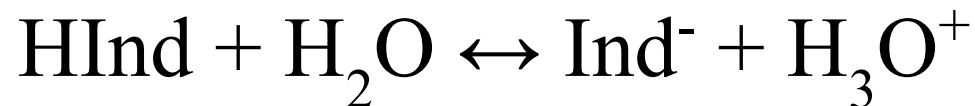
Метилоранжевый



Фенолфталеин



Равновесие в растворе индикатора



$$K_a = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

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

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

$$pK_a - \lg \frac{10}{1}$$

$$pK_a + \lg \frac{10}{1}$$

$$\Delta pH = pK_a \pm 1$$

Для одноцветного индикатора

$$pH = pK_a + \lg \frac{[Ind^-]_{\min}}{C_{HInd} - [Ind^-]_{\min}}$$

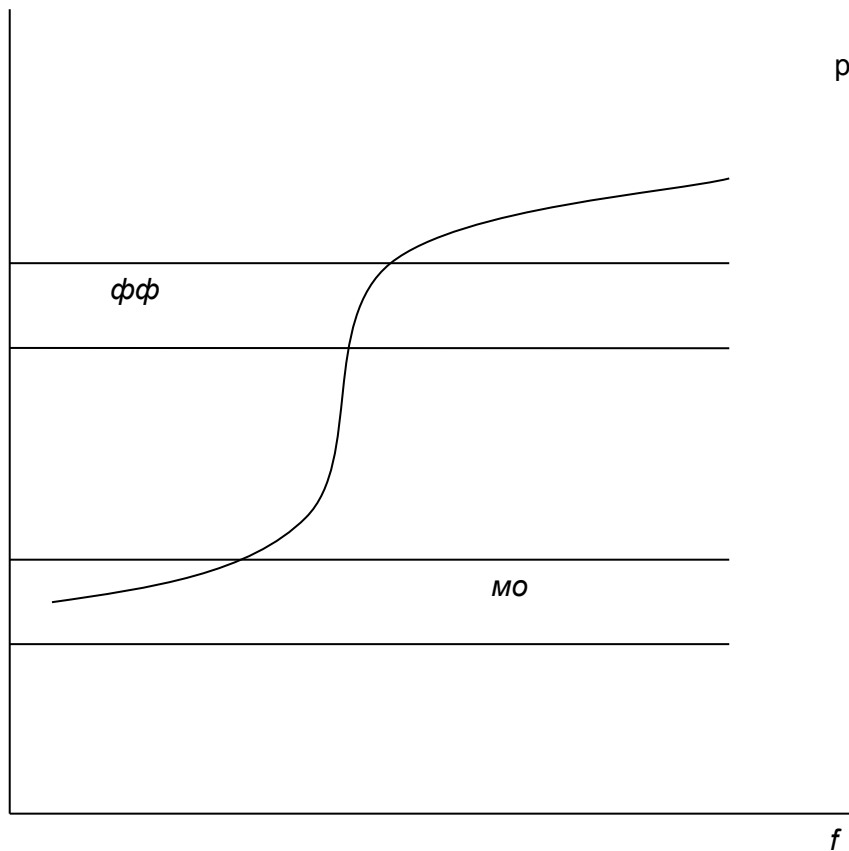
Показатель титрования

pT – показатель титрования

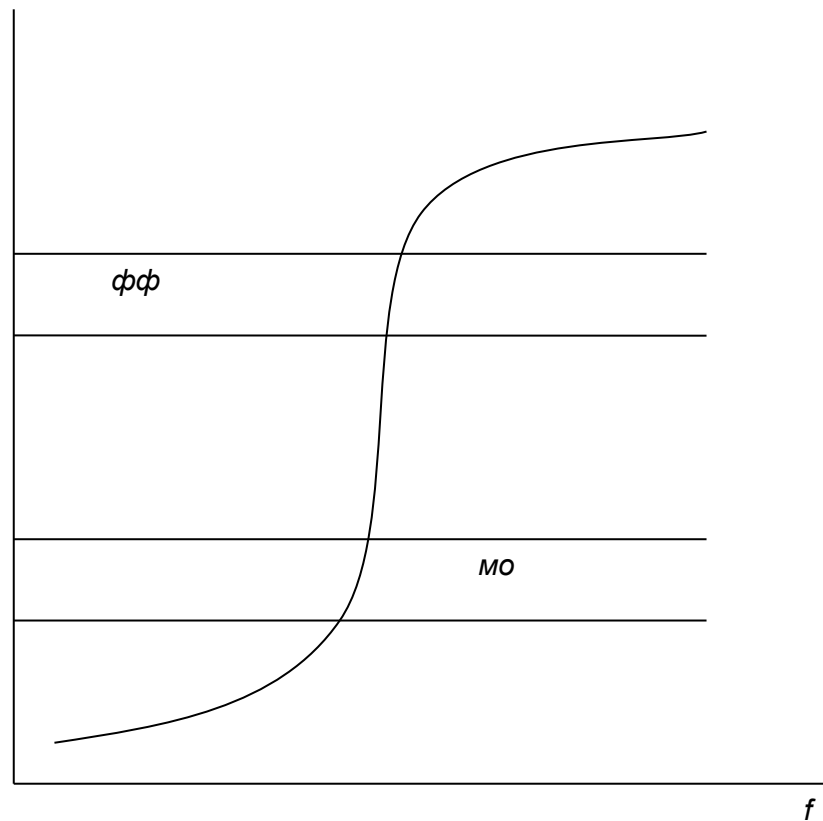
$$pH = pK_a$$

Кривые титрования слабой и сильной кислот сильным основанием

pH



pH



Индикаторные погрешности

Оценка индикаторной погрешности:

- ❖ Графический вариант;
- ❖ Расчетный способ.

Избыток титранта – ошибка положительная

Избыток титруемого вещества – ошибка
отрицательная

Водородная (гидроксониевая) ошибка

1. Если сильная кислота титруется сильным основанием и $pT < pN_{TЭ}$
2. Если сильное основание титруется сильной кислотой и $pT > pN_{TЭ}$
3. Если слабое основание титруется сильной кислотой и $pT > pN_{TЭ}$

Водородная (гидроксониевая) ошибка

$$ПТ_{H_3O^+} = -\frac{[H^+]}{c_o} = -\frac{10^{-pT}}{c_o}$$

$$ПТ_{H_3O^+} = -\frac{10^{-pT} (V_o + V_m)}{c_o V_o}$$

Гидроксильная ошибка

1. Если сильная кислота титруется сильным основанием и $pT > pN_{TЭ}$
2. Если сильное основание титруется сильной кислотой и $pT < pN_{TЭ}$
3. Если слабая кислота титруется сильным основанием и $pT > pN_{TЭ}$

Гидроксильная ошибка

$$ПТ_{OH^-} = -\frac{10^{-(14-pT)}}{c_o}$$

$$ПТ_{OH^-} = -\frac{10^{-(14-pT)} (V_o + V_m)}{c_o V_o}$$

Кислотная или НА-ошибка

Если слабая кислота титруется сильным основанием и $pT < pN_{TЭ}$

Кислотная или НА-ошибка

$$[H^+] = 10^{-pT} = K_a \frac{1-f}{f}$$

$$ПТ_{НА} = f - 1 = - \frac{[НА]}{[НА] + [А]} = - \frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}}$$

Основная или В-ошибка

Если слабое основание титруется сильной кислотой и $pT > pN_{TЭ}$

Основная или В-ошибка

$$ПТ_B = f - 1 = - \frac{[B]}{[B] + [HB^+]} = - \frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}}$$