Титриметрический метод анализа

Титрование смесей протолитов

1. До начала титрования:

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

2. До ТЭ:

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

Титрование смесей протолитов

3. <u>В первой ТЭ</u>:

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

4. <u>После первой ТЭ</u>:

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

Титрование смесей протолитов

3. Во второй ТЭ:

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

4. После второй ТЭ:

$$pH = 14 - pOH.$$

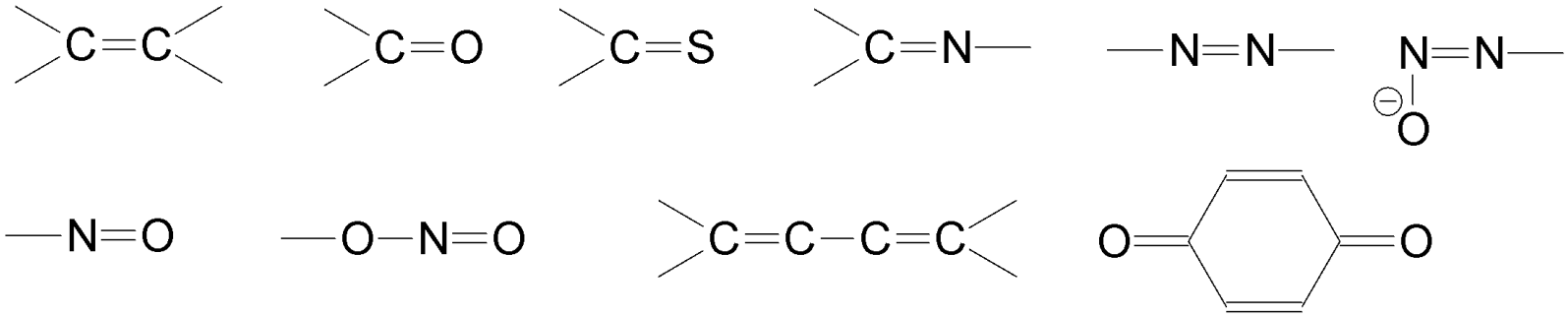
Ионная теория

$$HInd \leftrightarrow H^+ + Ind^-$$

Протолитическая теория

$$HInd + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + Ind^-$$

Хромофорная теория



Хромофоры

Таутомеры

Ауксохромы:

Hal^-, $–CH_3$, –OH, $–OCH_3$, $–NH_2$, $–NHCH_3$, $–N(CH_3)_2$

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.

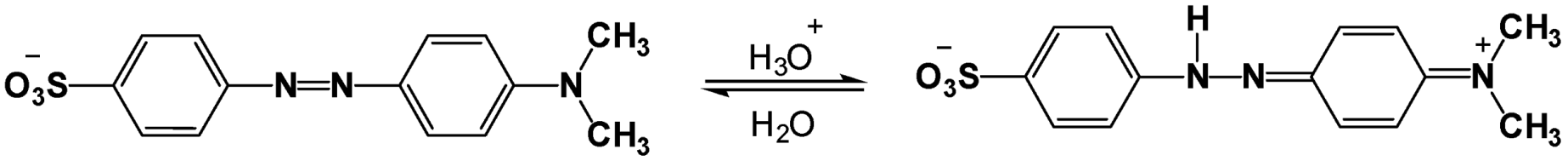
II. Переход окраски должен быть контрастным.

III. Область перехода окраски должна быть как можно у́же.

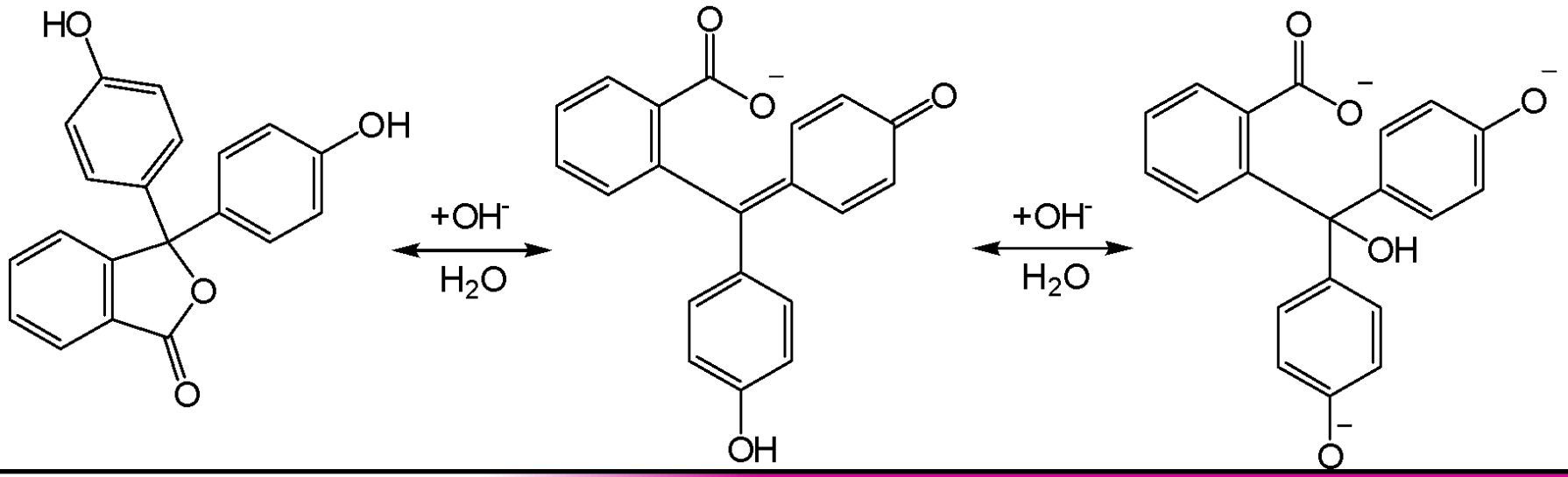
IV. Изменение цвета индикатора должно происходить резко. Количество протолита, необходимое для изменения цвета индикатора должно быть настолько мало, чтобы не искажать результаты титрования.

V. Изменение цвета индикатора должно быть обратимым.

Метиловый оранжевый



Фенолфталеин



Равновесие в растворе индикатора

$$HInd + H_2O \leftrightarrow Ind^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[Ind^-][H_3O^+]}{[HInd]}$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \qquad pH = pK_a - \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

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

$$pK_a - \lg 10/1 \qquad pK_a + \lg 10/1$$

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

Для одноцветного индикатора

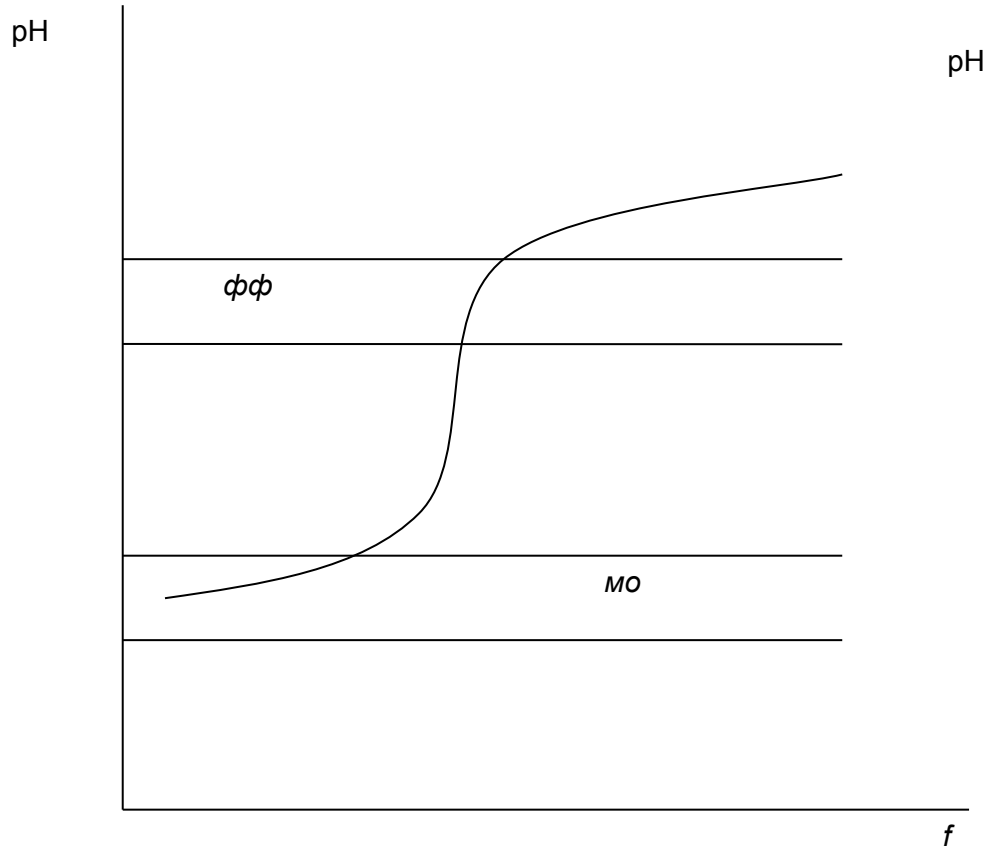
$$pH = pK_a + \lg \frac{[Ind^-]_{min}}{C_{HInd} - [Ind^-]_{min}}$$

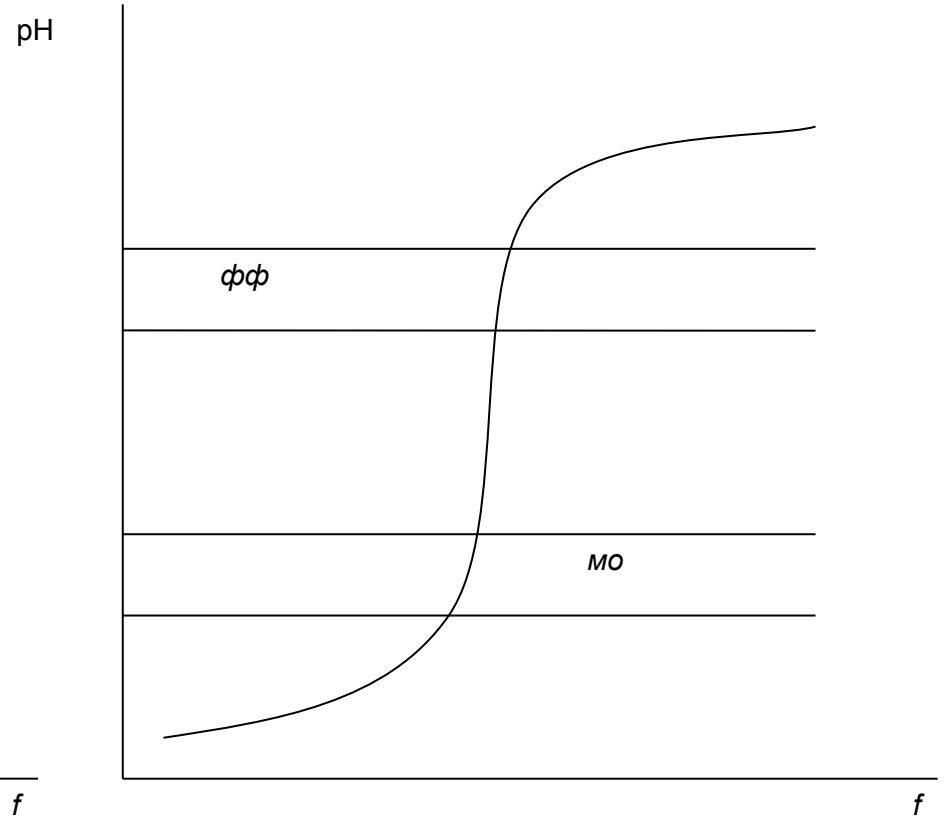
Показатель титрования

pT – показатель титрования

$$pH = pK_a$$

Кривые титрования слабой и сильной кислот сильным основанием





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 $pT < pH_{ТЭ}$

2. Если сильное основание титруется сильной кислотой и $pT > pH_{ТЭ}$

3. Если слабое основание титруется сильной кислотой и $pT > pH_{ТЭ}$

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 $pT > pH_{ТЭ}$

2. Если сильное основание титруется сильной кислотой и $pT < pH_{ТЭ}$

3. Если слабая кислота титруется сильным основанием и $pT > pH_{ТЭ}$

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 $pT < pH_{ТЭ}$

Кислотная или НА-ошибка

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

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

Основная или В-ошибка

Если слабое основание титруется сильной кислотой и $pT > pH_{ТЭ}$

Основная или В-ошибка

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