

ЛЕКЦИИ 10-14

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Основные понятия и определения

Расчет результата анализа в титриметрии

Классификация титриметрических методов по способу титрования

Кислотно-основное титрование

Расчет pH в растворах сильных и слабых кислот и оснований, смесей кислот и оснований, амфолитов

Буферные растворы

Буферная емкость

Титриметрические методы анализа

- ✓ *Титриметрический анализ основан на титровании.*
- ✓ *Цель любого титрования – достижение точки эквивалентности. В точке эквивалентности количество затраченного титранта эквивалентно количеству титруемого вещества. В классическом титровании эквивалентный объем титранта фиксируют по изменению окраски индикатора.*
- ✓ *Реально фиксируют объем титранта в конечной точке титрования, положение которой, как правило, не совпадает с точкой эквивалентности.*
- ✓ *Доля титрования – это отношение количества титранта, израсходованного в данный момент, к его количеству в точке эквивалентности. В точке эквивалентности доля равна 1,000.*

- ✓ *К титриметрическим методам анализа относятся:*
 - *кислотно-основное титрование,*
 - *окислительно-восстановительное титрование,*
 - *осадительное титрование,*
 - *комплексометрическое титрование.*

- ✓ *В основу титриметрического анализа могут быть положены только такие химические реакции, которые протекают*
 - *с достаточной скоростью,*
 - *количественно,*
 - *в соответствии со строгой стехиометрией,*
 - *для которых существует способ фиксации конечной точки титрования.*

Погрешности визуального титрования складываются из трех составляющих:

• химическая погрешность, обусловленная несовпадением конечной точки титрования и точки эквивалентности;

• визуальная погрешность, связанная с ограниченной способностью человеческого глаза оценивать интенсивность и цветность окраски, для уменьшения этого вклада используют титрование со «свидетелем»;

• индикаторная погрешность, вызванная тем, что на перевод индикатора из одной формы в другую затрачивается титрант или титруемое вещество, для минимизации данного вклада количество индикатора не должно превышать 0,1% от количества титруемого вещества или затраченного титранта.

- ✓ Уменьшить химическую погрешность титрования можно только правильным выбором индикатора, для этого строят кривые титрования.
- ✓ Интервал изменения окраски индикатора должен входить в скачок титрования (интервал резкого изменения свойства титруемой системы, рассчитанный с заданной погрешностью).
- ✓ Индикаторная погрешность – систематическая погрешность, она имеет знак и показывает то, насколько положение конечной точки титрования отличается от положения точки эквивалентности. Обычно индикаторную погрешность вычисляют в процентах:

$$\Delta_{инд} = (D_{к.т.} - 1) \cdot 100\%$$

- ✓ Точность титриметрического анализа определяется погрешностями измерения объема титранта, титруемого вещества и погрешностью концентрации раствора титранта.
- ✓ Раствор титранта с точно известной концентрацией называют стандартным раствором.
- ✓ Используют два типа стандартных растворов – первичные и вторичные стандарты.
- ✓ Растворы первичных стандартов готовят растворением точной навески стандартного вещества в мерной колбе и доведением ее объема до метки. Для приготовления растворов можно использовать стандарт-титры – запаянные стеклянные ампулы, содержащие точно отмеренное количество стандартного вещества.

Требования, предъявляемые к первичным стандартам:

- *стехиометричность состава соединения;*
 - *химическая чистота;*
 - *устойчивость, как в твердом виде, так и в растворе;*
 - *большая эквивалентная масса.*
- ✓ *Для приготовления растворов вторичных стандартов взвешивание проводят на технических весах, для измерения объемов используют мерные цилиндры, поэтому эти растворы имеют приблизительно требуемую концентрацию.*
- ✓ *Точная концентрация растворов устанавливается методом титрования известной навески стандартного вещества или гравиметрически. Процесс определения концентрации титранта при этом называют стандартизацией.*

- ✓ Расчет массы или концентрации аналита в титриметрии базируется на законе эквивалентов: в точке эквивалентности количество молей эквивалента титруемого вещества равно количеству молей эквивалента титранта.
- ✓ Если титрование ведется по методу пипетирования, то закон эквивалентов можно представить в виде:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2,$$

где N_1 , V_1 – нормальная концентрация и объем анализируемого раствора, N_2 , V_2 – нормальная концентрация и объем титранта.

- ✓ Если титрование ведется по методу отдельных навесок, то закон эквивалентов принимает вид:

$$\frac{m}{M_{\text{кв}}} = N_{\text{T}} V_{\text{T}},$$

где m – масса навески первичного стандарта или масса анализируемого вещества, $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента титруемого вещества, N_{T} и V_{T} – нормальная концентрация и объем титранта.

- ✓ Если реакция идет медленно, нестехиометрично или невозможно подобрать индикатор для фиксации конечной точки, то вместо прямого титрования используют обратное титрование или титрование по методу замещения.

✓ При обратном титровании к аналиту А добавляют стандартное вещество 1 в избытке, после чего этот избыток определяют титрованием подходящим стандартным веществом 2.

✓ Закон эквивалентов записывается в виде:

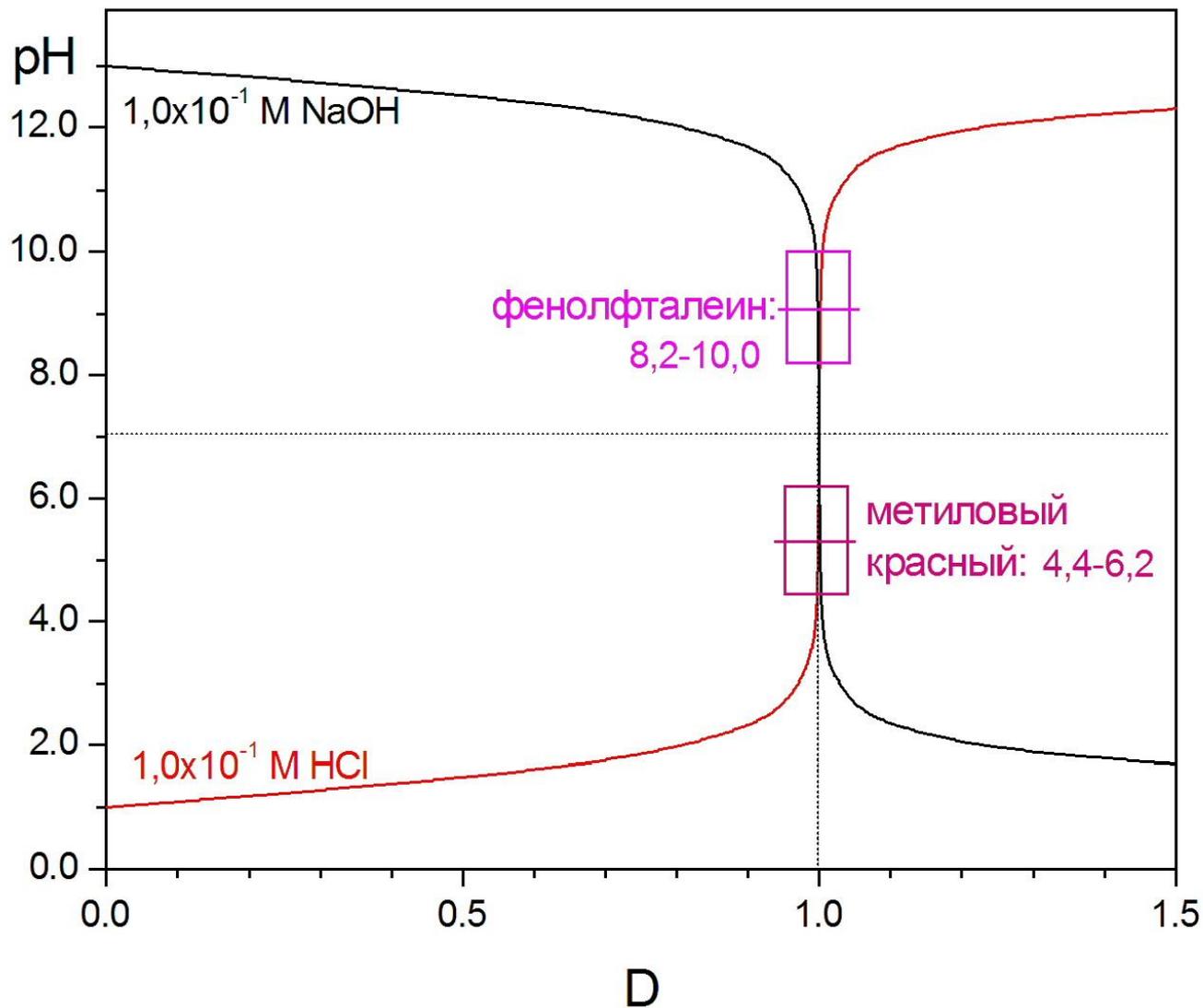
$$N_A V_A = N_1 V_1 - N_2 V_2$$

✓ Случайная погрешность результатов анализа, полученных методом обратного титрования, всегда больше случайной погрешности прямого определения.

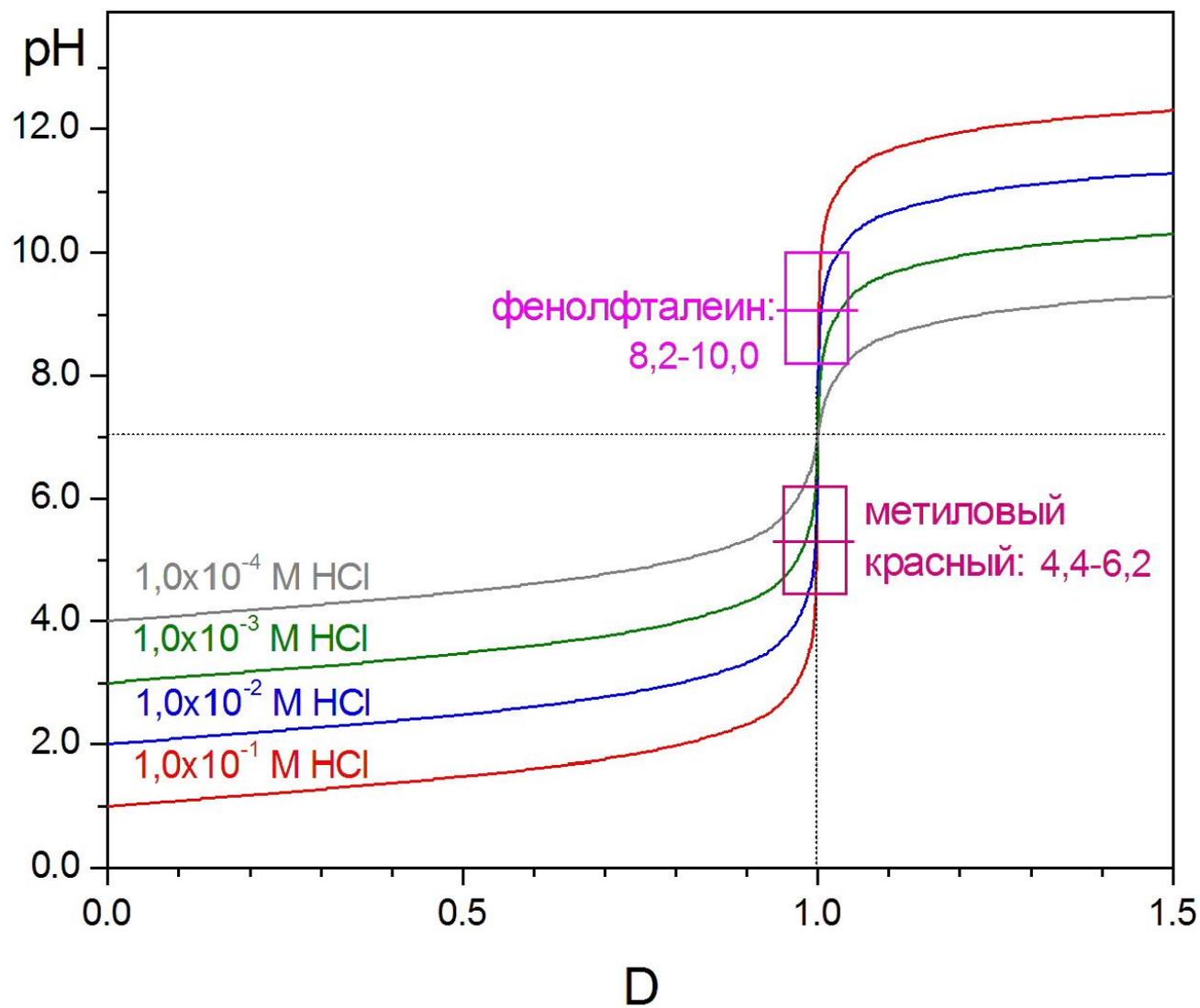
- ✓ *В методе замещения к анализируемому веществу А добавляют избыточное количество реагента, взаимодействующего с А, количество продукта В этой реакции эквивалентно количеству определяемого вещества А. Количество продукта реакции В определяют титрованием стандартным раствором другого реагента С:*

$$N_A V_A = v_{\text{экв}}(B) = N_C V_C$$

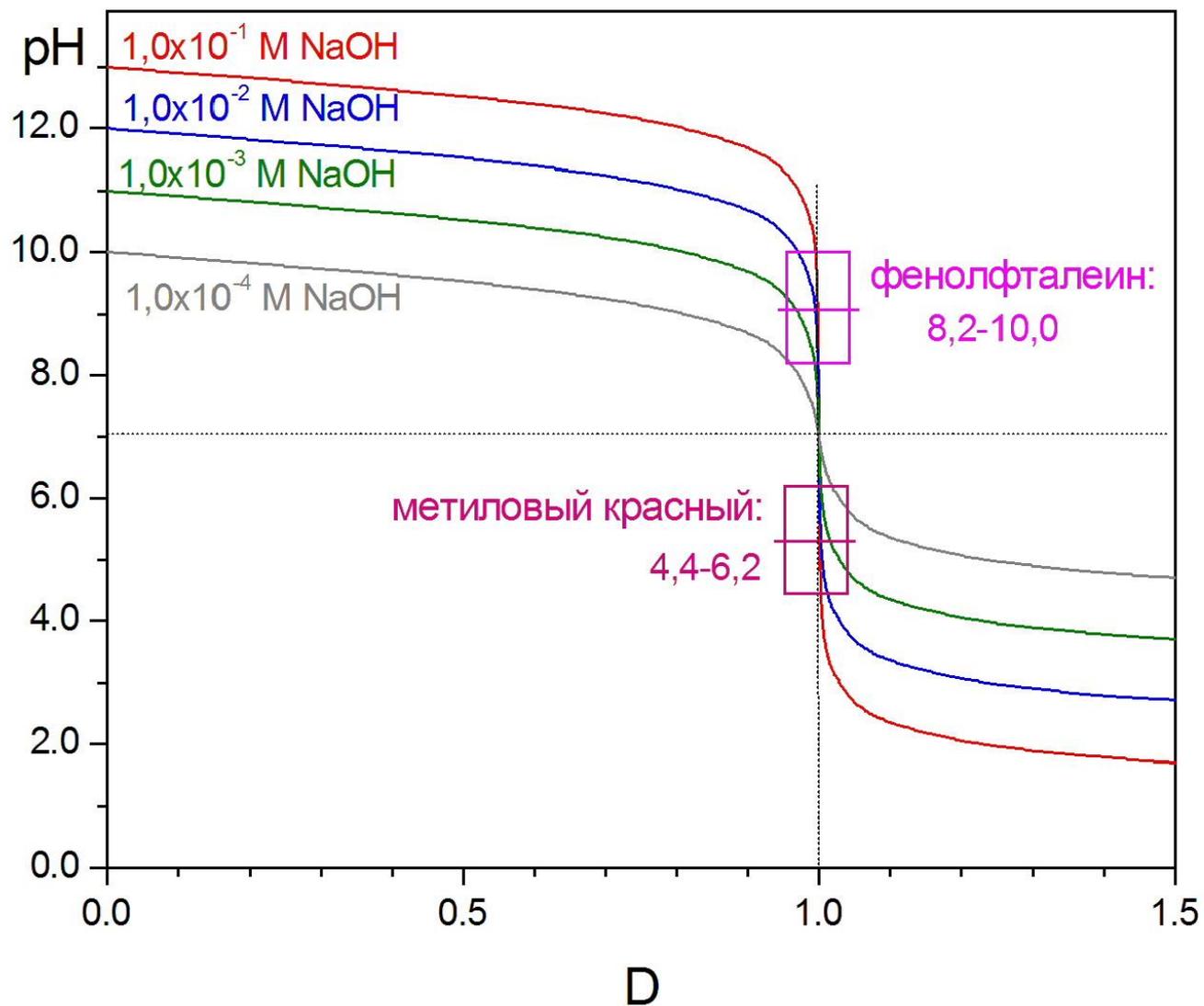
Кривая титрования сильной кислоты щелочью и щелочи сильной кислотой



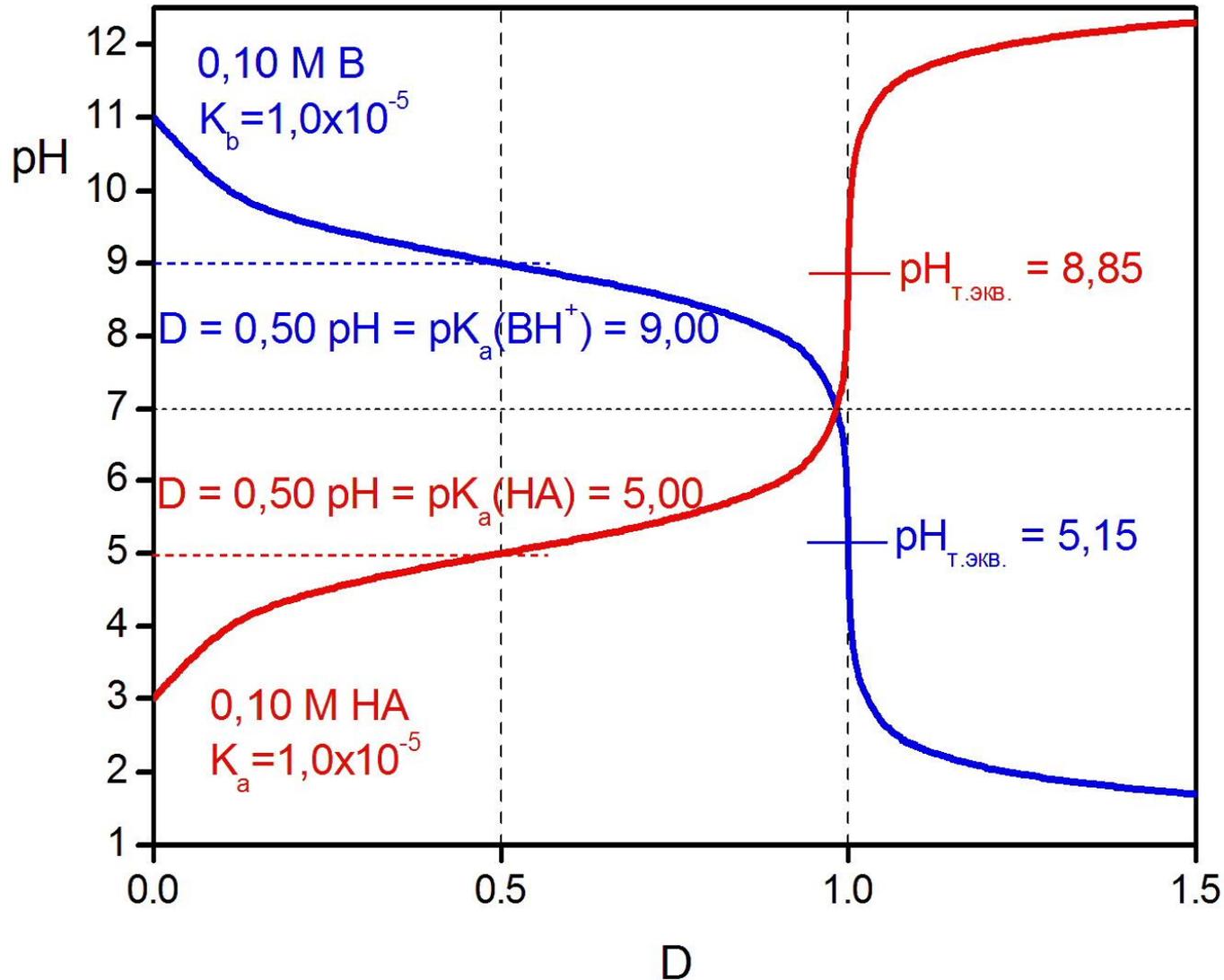
Зависимость скачка титрования сильной кислоты от концентрации



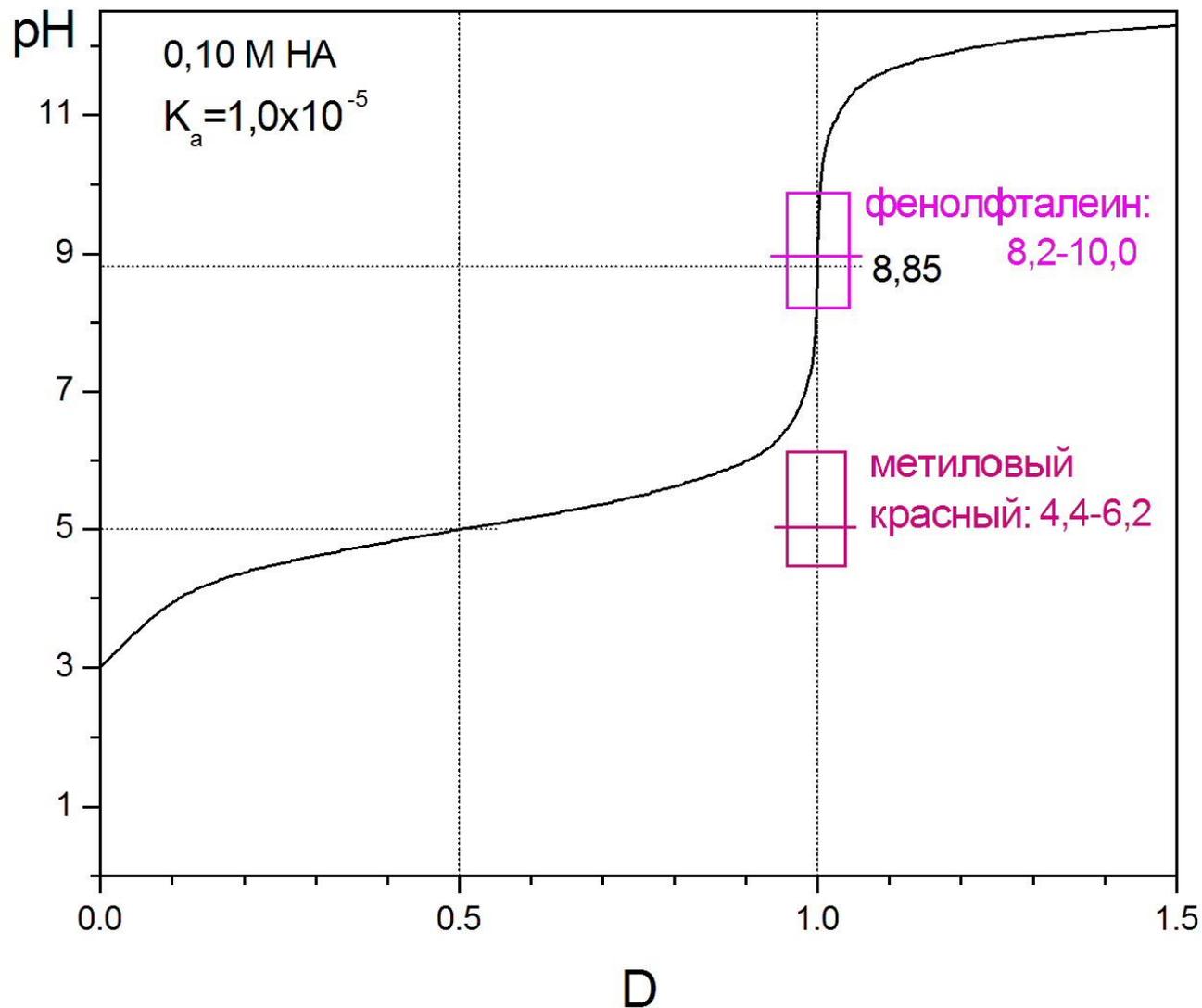
Зависимость скачка титрования щелочи от концентрации



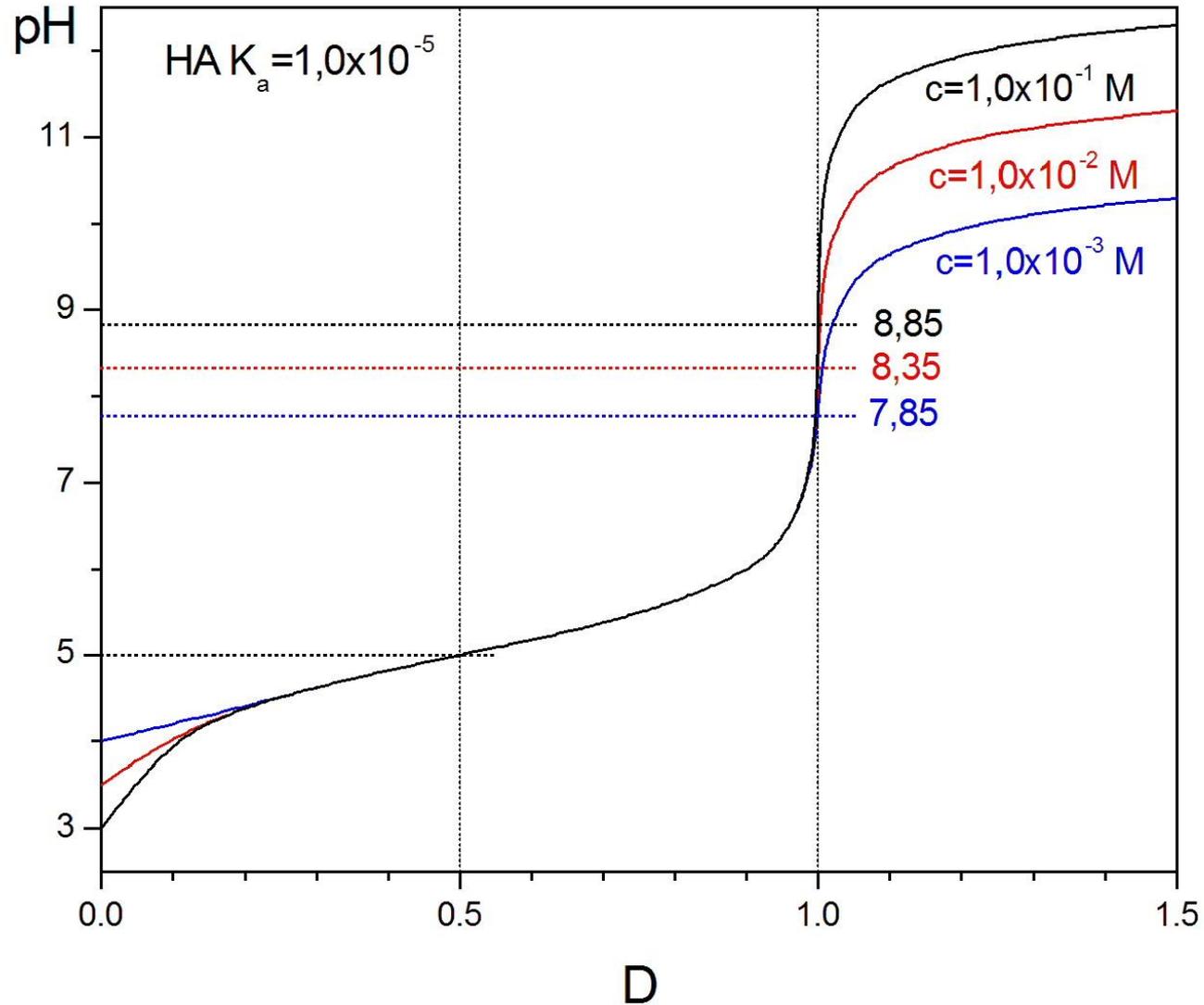
Кривые титрования слабой кислоты щелочью и слабого основания сильной кислотой ($K_a(\text{HA}) = K_b(\text{B})$)



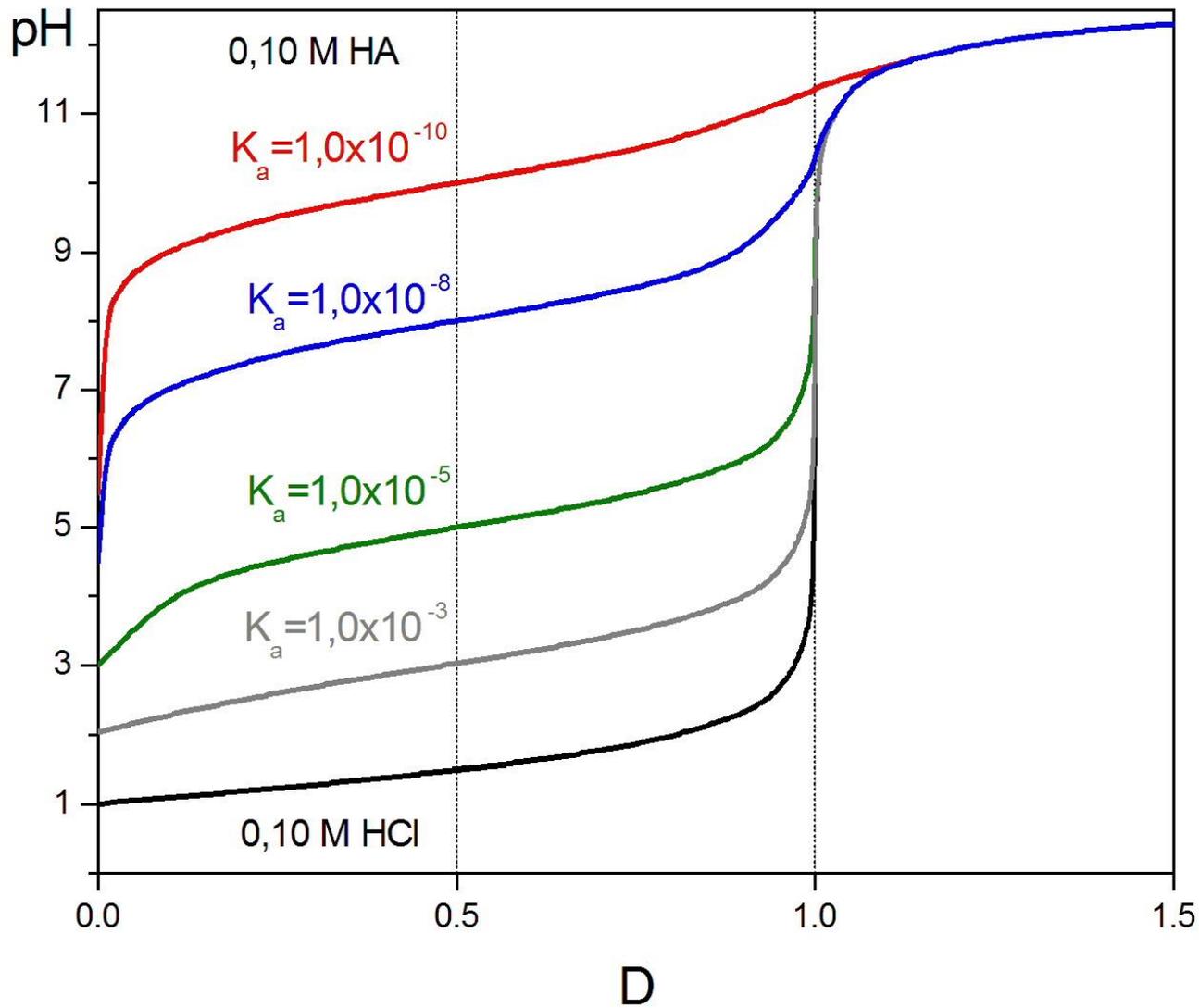
Выбор индикатора для регистрации конечной точки при титровании слабой кислоты щелочью



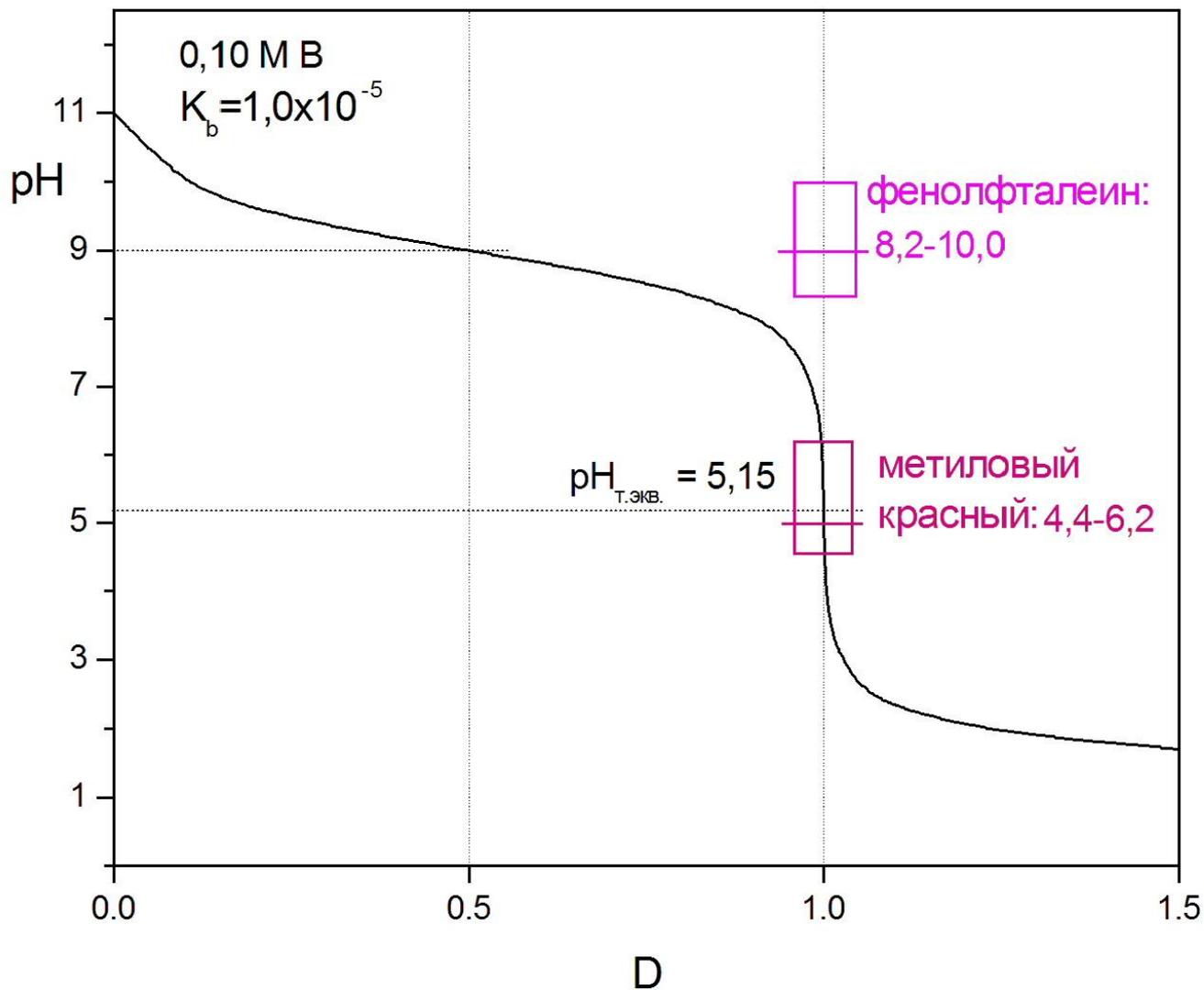
Зависимость величины скачка титрования слабой кислоты от ее концентрации



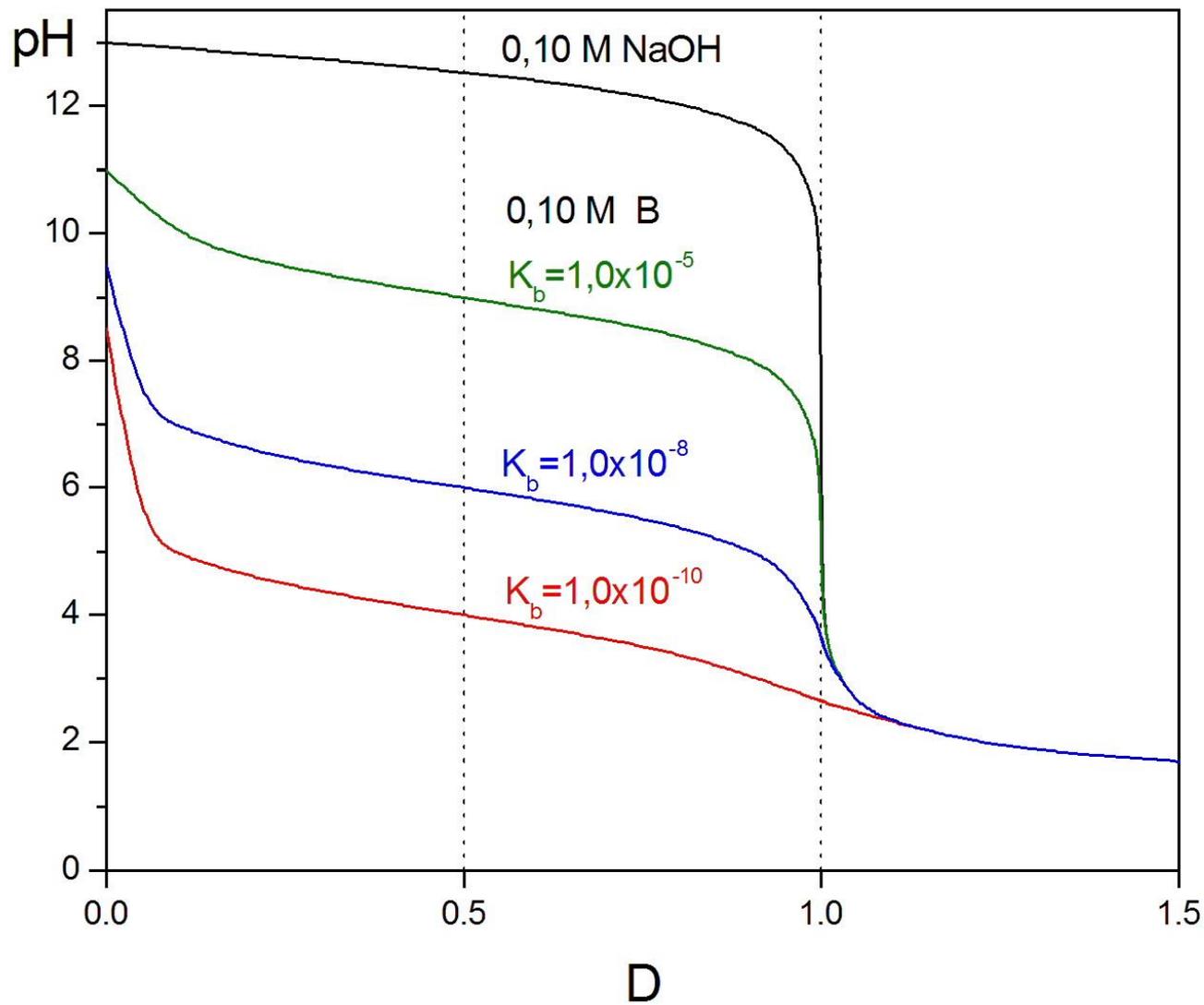
Зависимость скачка титрования слабой кислоты от величины константы ее кислотной ионизации



Выбор индикатора для регистрации конечной точки при титровании слабого основания сильной кислотой

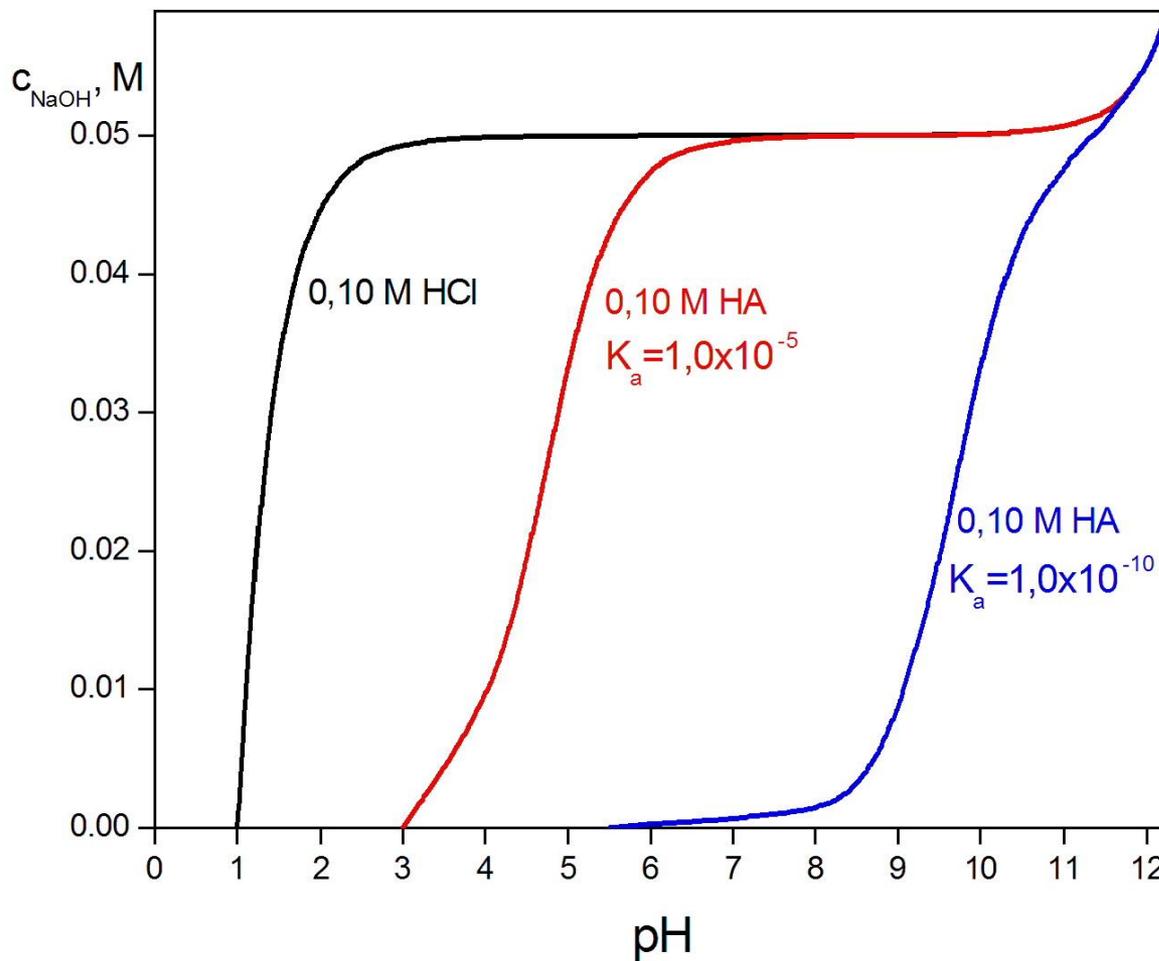


Зависимость скачка титрования слабого основания от величины константы его основной диссоциации

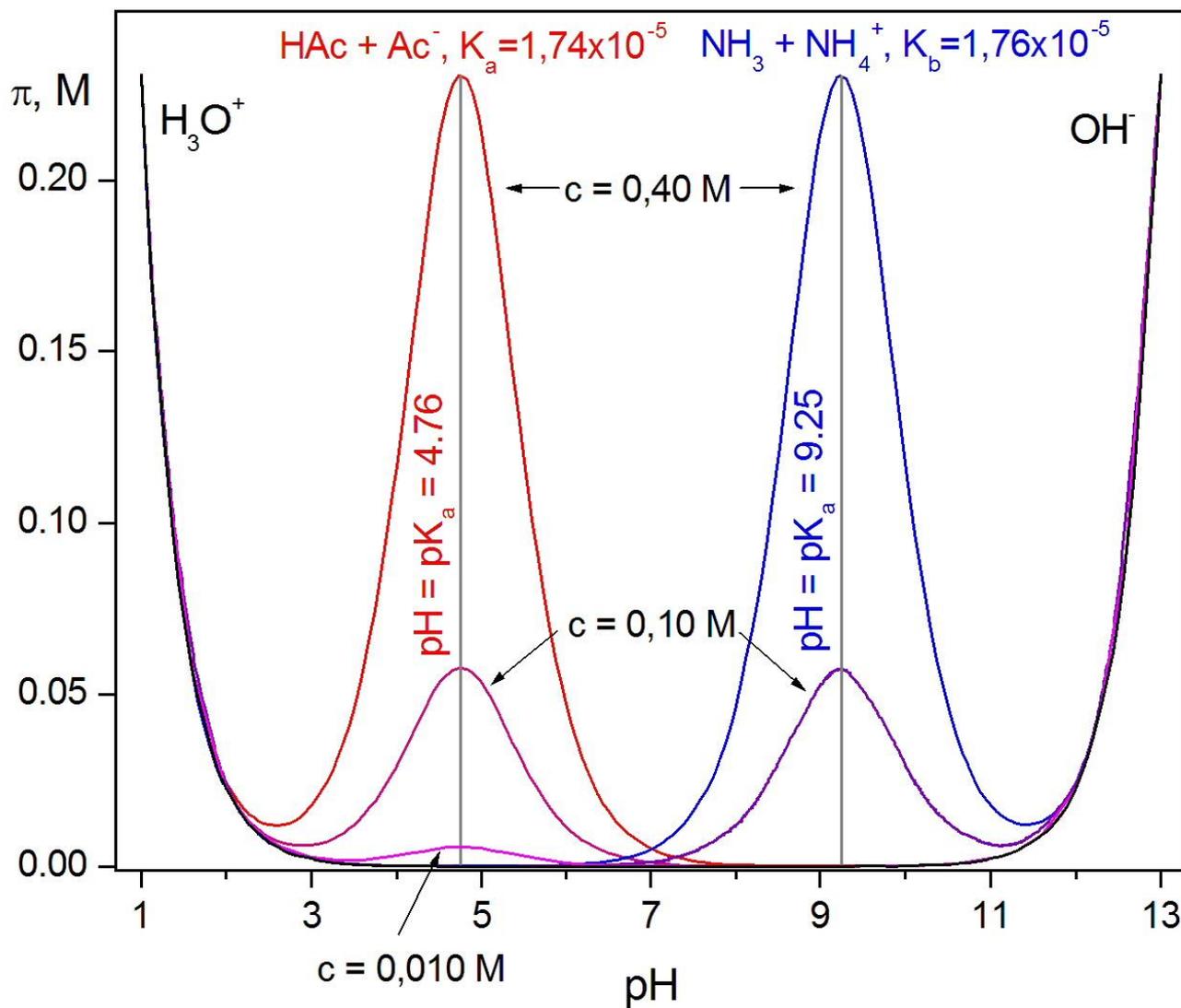


Буферная емкость π – сколько (моль/л) сильного основания (кислоты) надо добавить, чтобы изменить pH раствора на 1

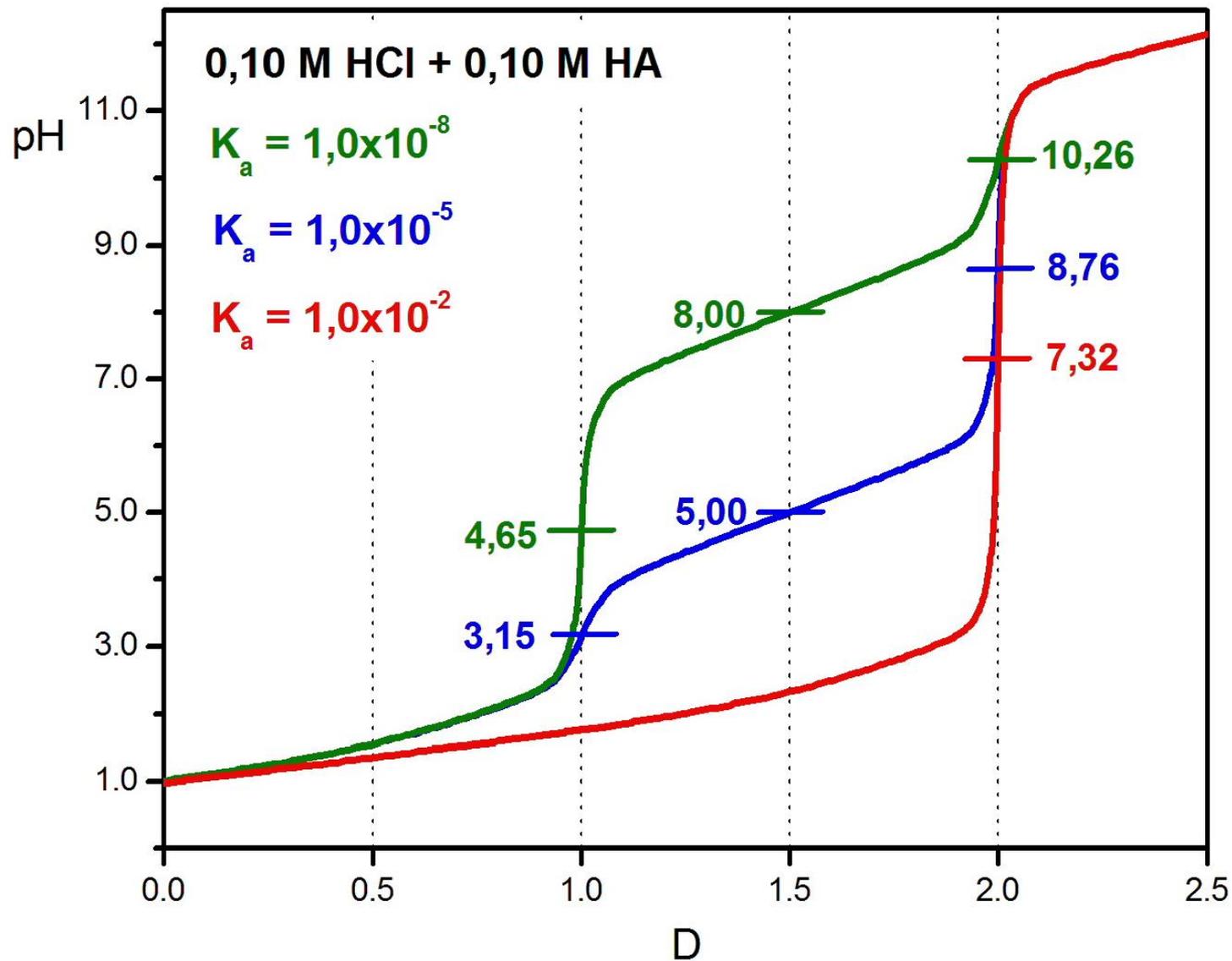
$$\pi = \frac{dc_{OH^-}}{dpH} = -\frac{dc_{H^+}}{dpH}$$



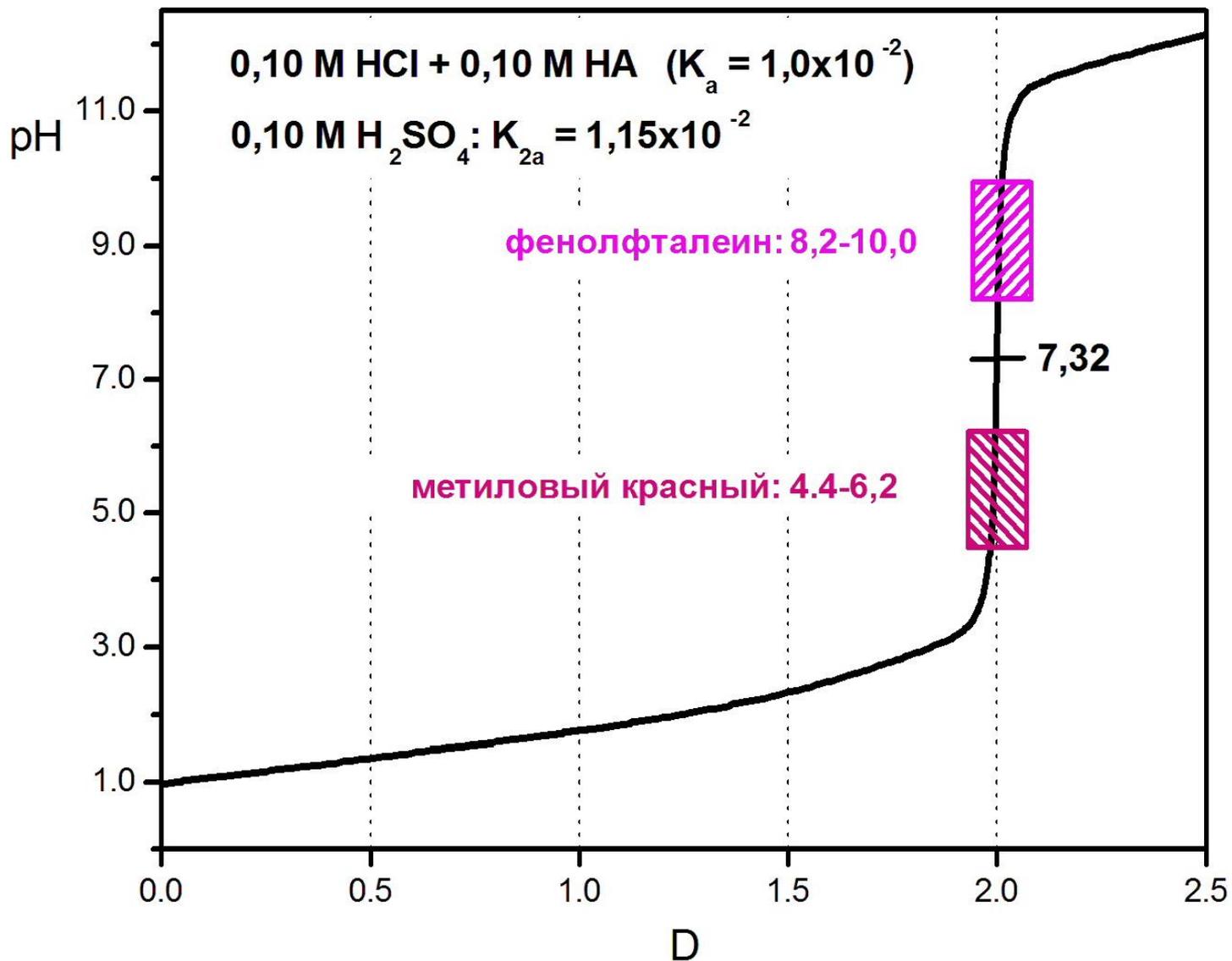
Зависимость буферной емкости растворов от концентрации



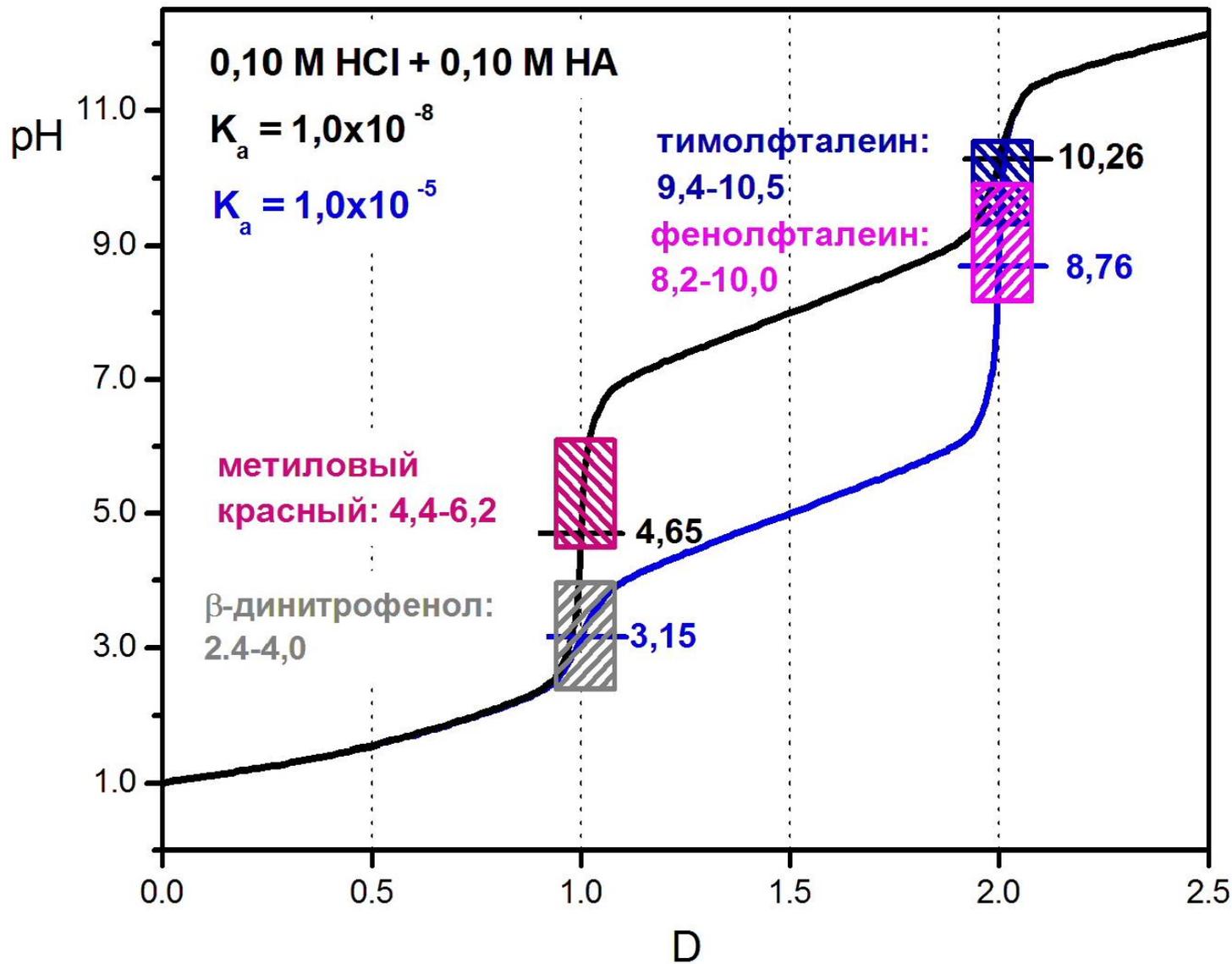
Кривые титрования смеси кислот щелочью:
сильной и средней силы, сильной и слабой



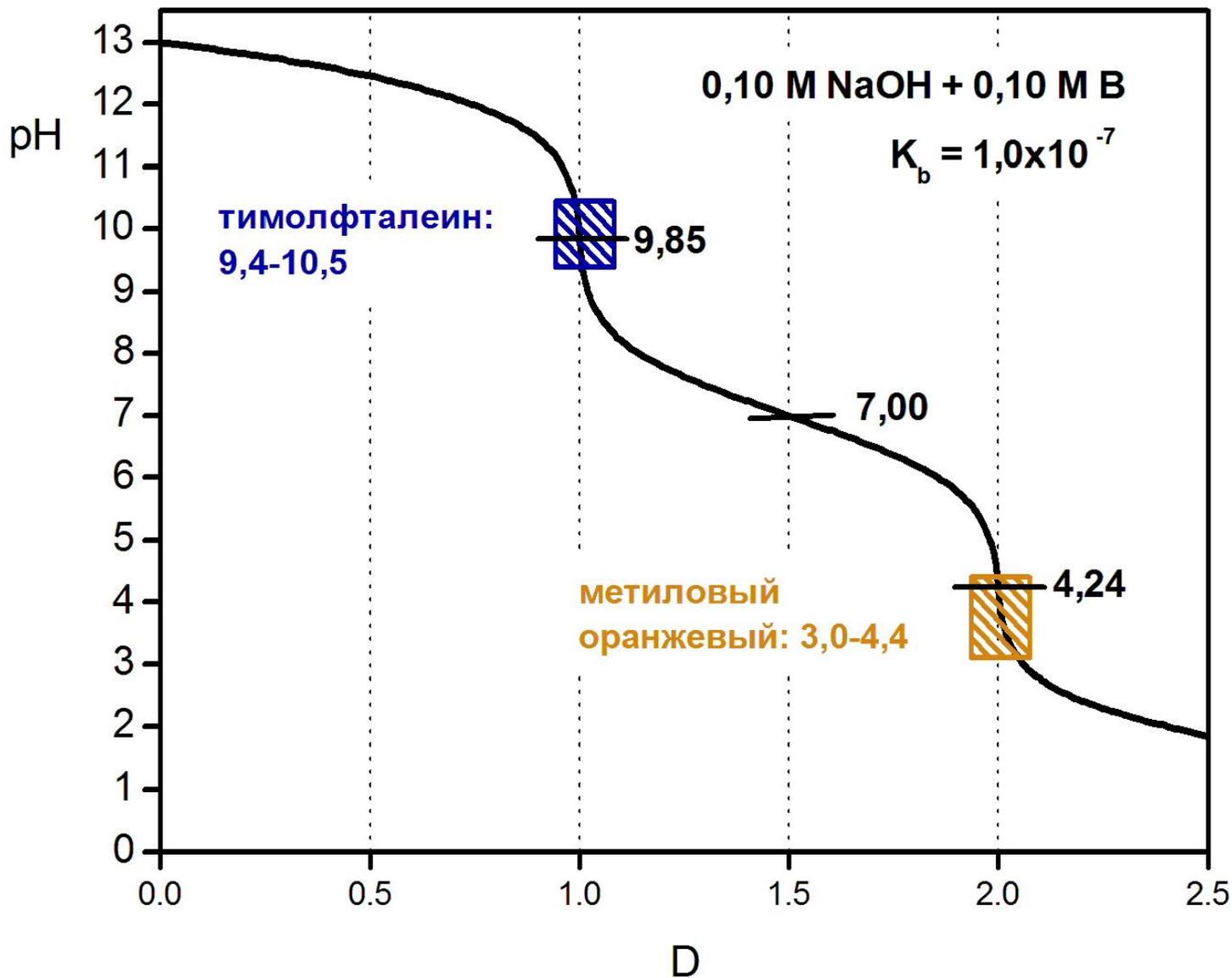
Выбор индикатора для регистрации конечной точки при титровании смеси кислот сильной и средней силы щелочью



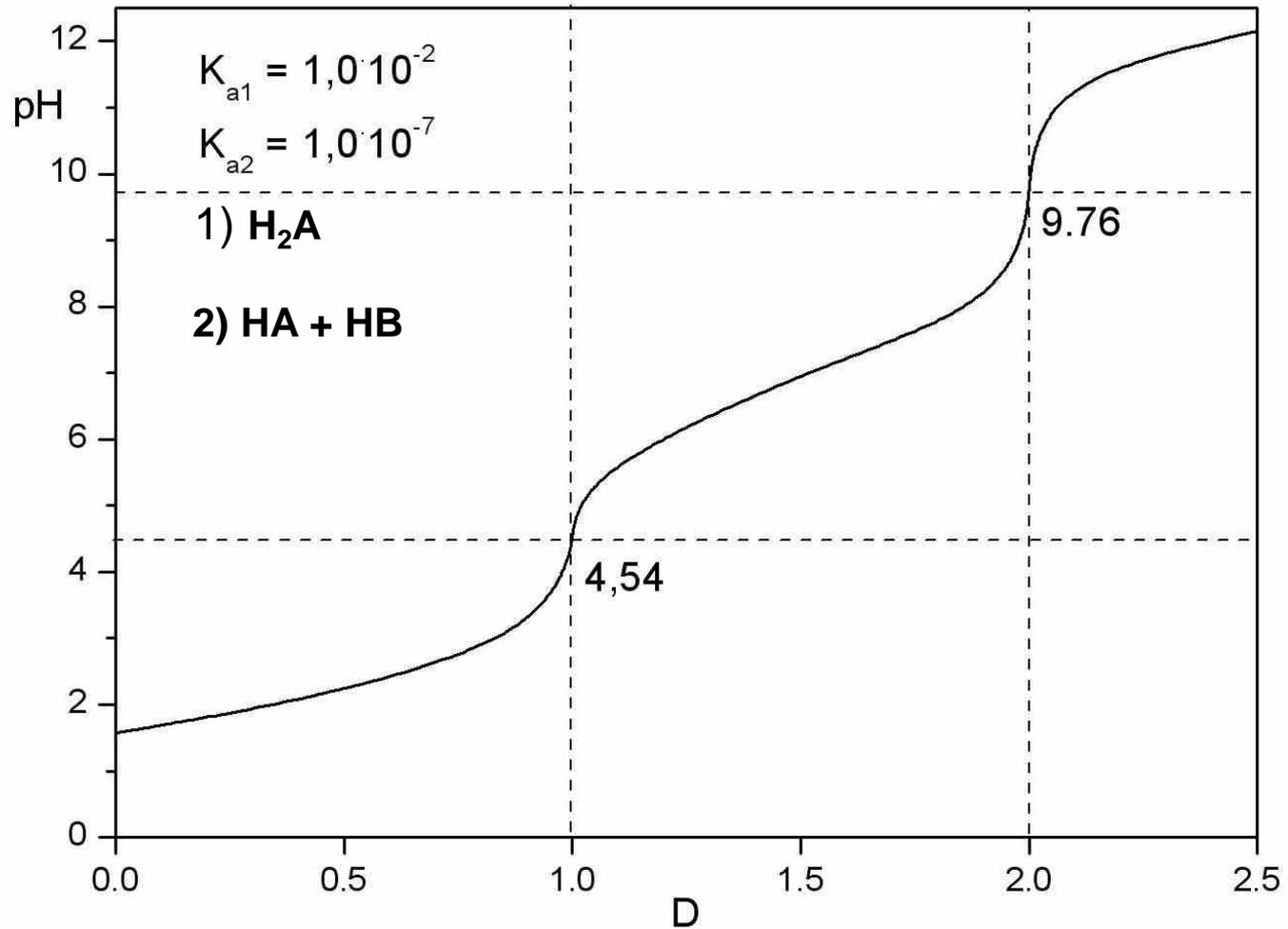
Выбор индикатора для регистрации конечной точки при титровании смеси сильной и слабой кислот щелочью



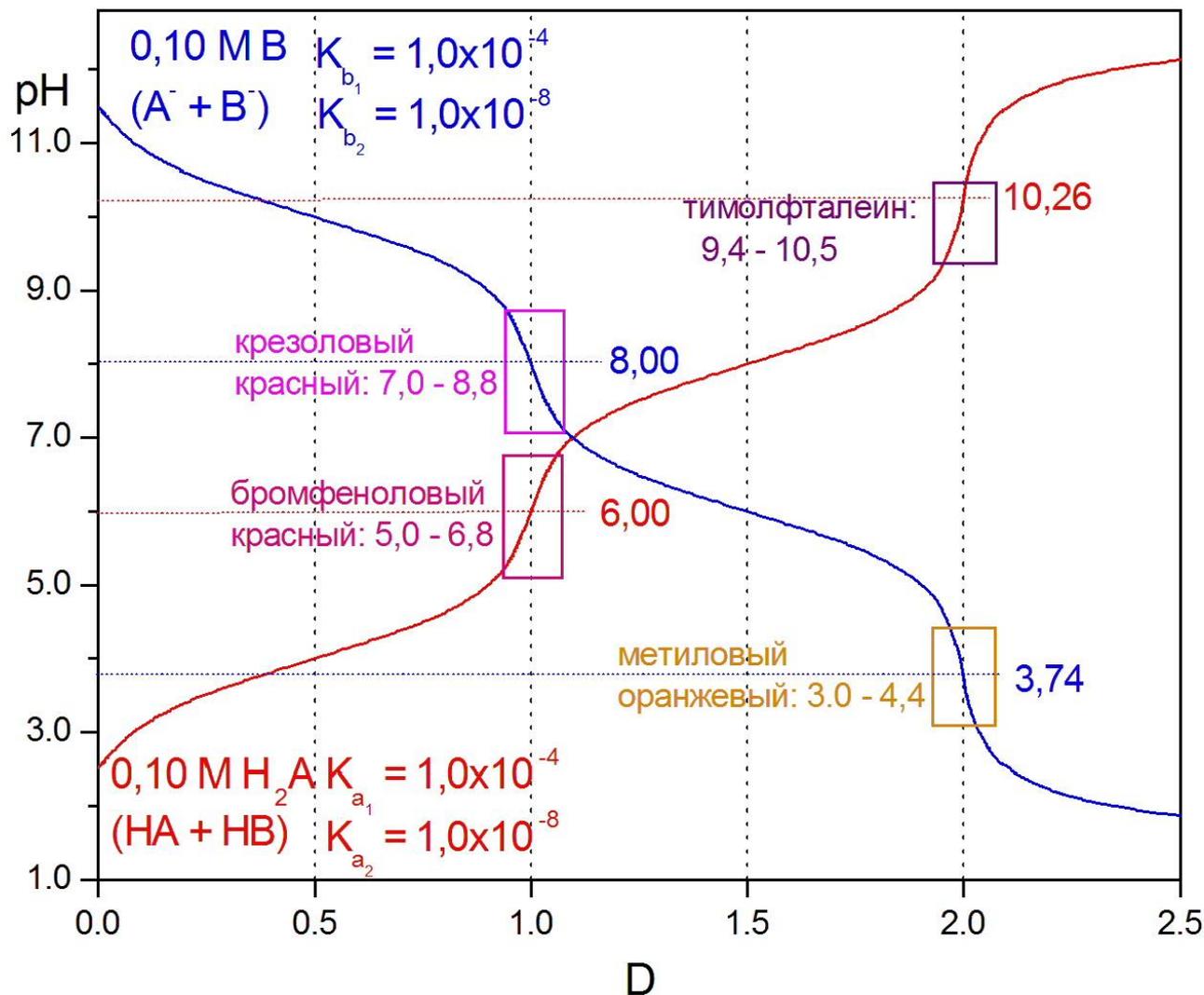
Выбор индикатора для регистрации конечной точки при титровании смеси щелочи и слабого основания сильной кислотой



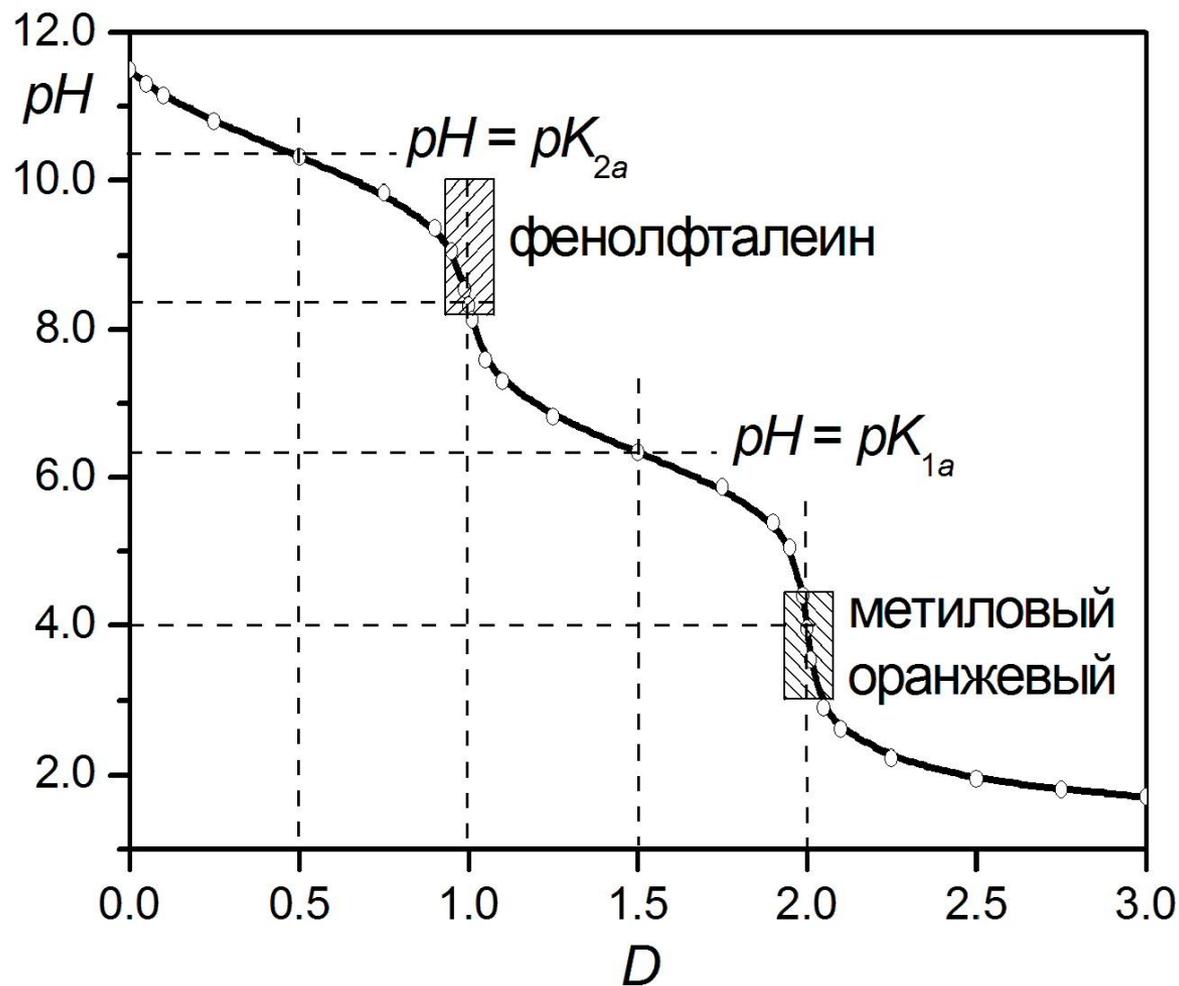
Кривая титрования двухосновной кислоты или смеси кислоты средней силы и слабой кислот



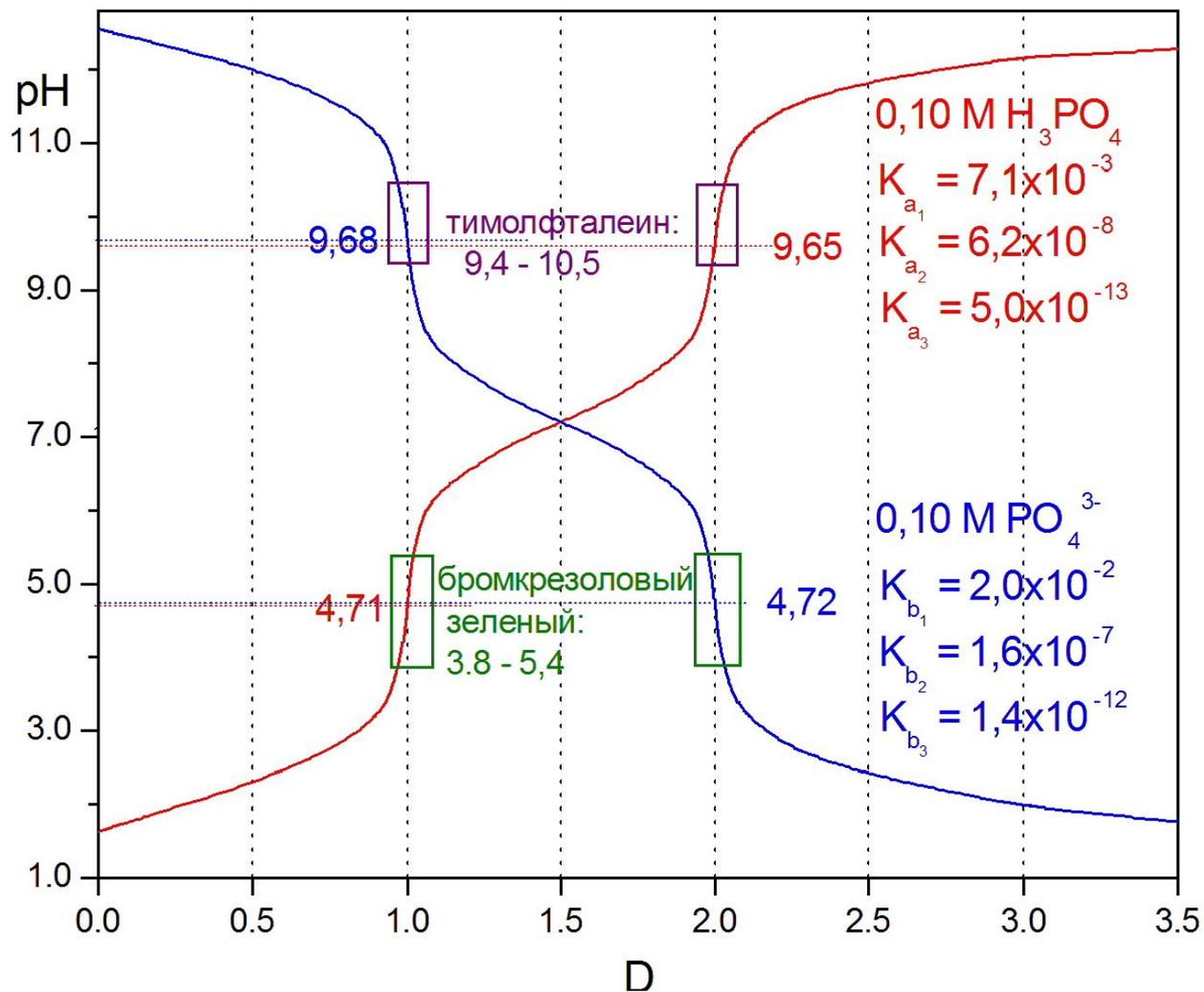
Выбор индикаторов для регистрации конечных точек при титровании двухосновной кислоты и двухкислотного основания



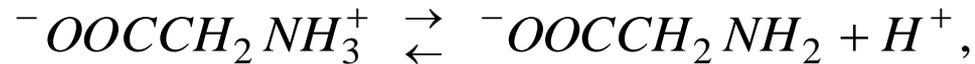
Выбор индикаторов для регистрации конечных точек при титровании 0,10 N раствора карбоната натрия 0,10 N раствором соляной кислоты



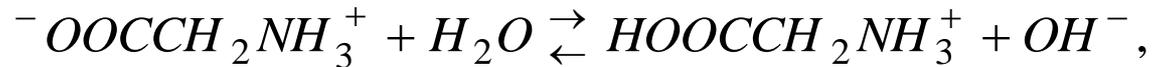
Выбор индикаторов для регистрации конечных точек при титровании фосфорной кислоты и фосфат-ионов



АМИНОКИСЛОТЫ

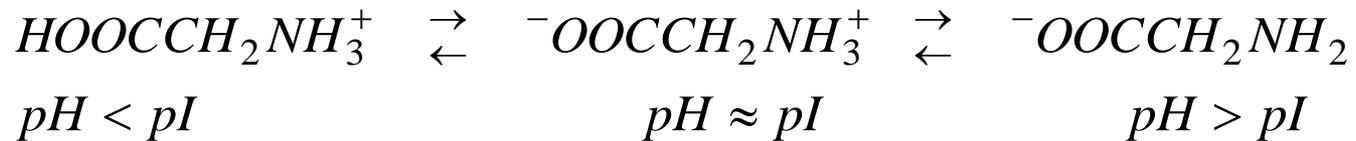


$$pK_a = \lg K_{1H} = 9,78;$$



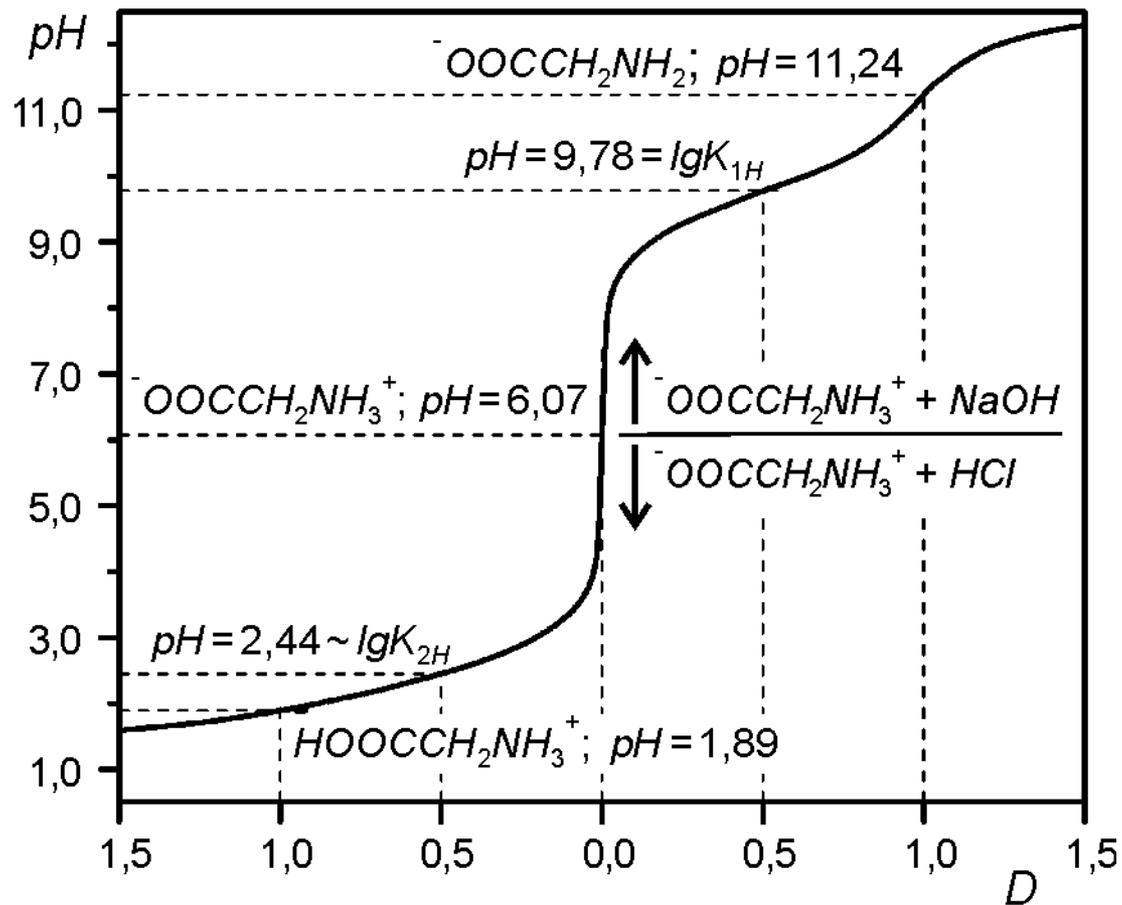
$$pK_b = pK_w - \lg K_{2H} = 11,65.$$

Изоэлектрическая точка (pI) в растворе аминокислоты



$$pI = \frac{\lg K_{1H} + \lg K_{2H}}{2} = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{pK_a + pK_w - pK_b}{2} = 6,07.$$

Кривые титрования 0,10 М раствора глицина 0,10 М растворами гидроксида натрия и соляной кислоты



Определение α-аминокислот титрованием
щелочью в присутствии формальдегида – метод
формольного титрования (Серенсен, 1907 г.)

