

Лекція 1.4

Хімічні методи аналізу.

План

1. Чинники, що впливають на величину стрибка титрування.
2. Методи окисно-відновного титрування.
3. Криві титрування та їх аналіз.

1. Чинники, що впливають на величину стрибка титрування.

1. Природа кислоти (або основи), що титрується. При зменшенні константи дисоціації кислоти ділянка кривої титрування до т.е. зміщується в область більших значень рН. У результаті стрибок титрування зменшується. Т.е. при цьому зміщується в більш лужну область, наближаючись до ділянки кривої за т.е., оскільки константи дисоціації кислоти, що титрують, і парної основи, що виникає в т.е. пов'язані співвідношенням $K_{\text{НА}} \cdot K_{\text{А}} = K_{\text{Н2 О}}$. Практично неможливо зафіксувати стрибок титрування менший, ніж дві одиниці рН. Це зумовлено розміром інтервалу переходу рН-індикаторів при візуальному виявленні т.е., що зазвичай дорівнює $pK_{\text{інд}} \pm 1$. Отже, неможна відтитрувати розчини кислот (0,01 М), що мають $K < 10^{-7}$. При титруванні таких кислот в т.е. утворюється основа з $K > 10^{-7}$ (рН розчину > 9) і різниця рН в т.е. і при додаванні 1% надлишку лугу (див. табл. на с. 58) стає менше інтервалу переходу індикатора. Тому неможливо отримати чіткий стрибок при титруванні H_3BO_3 ($K = 5,6 \cdot 10^{-10}$); NH_4^+ ($K = 5,7 \cdot 10^{-10}$); HCO_3^- ($K = 2,2 \cdot 10^{-8}$). Аналогічні міркування справедливі і у випадку титрування основ сильними кислотами. Наприклад, неможна титрувати в водних розчинах такі основи, як піридин ($K = 1,5 \cdot 10^{-9}$); $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($K = 1,7 \cdot 10^{-10}$); CH_3COO^- ($K = 5,7 \cdot 10^{-10}$).

2. Концентрація розчину, що титрують. Чим менша концентрація, тим менший стрибок титрування. Практично неможливо відтитрувати розчини

сильних кислот, більш розбавлені, ніж 10^{-4} М, і розчини слабких кислот, більш розбавлені, ніж 10^{-2} М.

3.Температура. При зміні температури сильно змінюється K_{H_2O} , що входить до розрахункових формул. В результаті, при підвищенні температури стрибок титрування зменшується.

Титрування багатоосновних кислот і основ можна розглядати як титрування суміші кислот або основ. При цьому, якщо їх послідовні константи дисоціації відрізняються більш ніж в 10^4 разів, на кривій титрування спостерігаються роздільні чітко виражені стрибки, що відповідають кожній ступені дисоціації. Наприклад, на кривій титрування карбоната натрія, розчин якого можна розглядати як суміш основ CO_3^{2-} ($K = 2,1 \cdot 10^{-4}$) і HCO_3^- ($K = 2,2 \cdot 10^{-8}$), існує два чітких стрибка, що відповідають титруванню CO_3^{2-} до HCO_3^- і HCO_3^- до H_2CO_3 (у цьому випадку рН в першій т.е. розраховують за формулою розрахунку рН у розчині амфоліту: $[H^+] = \sqrt{K_{H_2CO_3} \cdot K_{HCO_3^-}}$).

Якщо послідовні константи відрізняються мало ($K_1/K_2 < 10^4$) на кривій титрування спостерігається один стрибок, що відповідає відтитруванню обох кислот. Так відбувається при титруванні H_2SO_4 або $H_2C_2O_4$ ($K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 5,9 \cdot 10^{-5}$).

Використовуючи метод кислотно-основного титрування, можна провести багато важливих аналітичних визначень.

2. Методи окисно-відновного титрування.

В основі цього метода лежать окисно-відновні реакції. Вимірювальний параметр – окисно-відновний потенціал розчину. Реакція є сумою двох напівреакцій. Напівреакція, обидва компонента якої знаходяться у достатніх концентраціях, називається потенціаловизначною. До т.е. нею є напівреакція з участю речовини, що титрують (1), а після т.е. – титранта (2). Для розрахунку використовують рівняння Нернста. Якщо речовина, яку титрують – відновник, то до т.е.

$$E = E_1^0 + 0,058 \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E_1^0 + 0,058 \lg \frac{x}{100-x}$$

після т.е.

$$E = E_2^0 + 0,058 \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} = E_2^0 + 0,058 \lg \frac{100-x}{x}$$

Якщо речовина, яку титрують – окисник, то до т.е.

$$E = E_1^0 + 0,058 \lg \frac{100-x}{x}$$

після т.е.

$$E = E_2^0 + 0,058 \lg \frac{100}{x-100}$$

В т.е. потенціаловизначні компоненти (наприклад, Ox_1 і Red_2) утворюють так звану змішану пару Ox_1/Red_2 . Тому у дійсності в області т.е. встановлюється змішаний потенціал. Але теоретично $E_{т.е.}$ можна розрахувати за формулою:

$$E_{т.е.} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

3. Криві титрування та їх аналіз.

Розрахунок кривої цериметричного титрування розчину солі Fe^{2+} ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77$ В; $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = 1,44$ В).

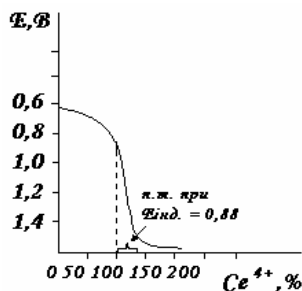
Складемо таблицю:

Додано титранта, х, %	Склад розчину, %		Потенціало - визначаюча система	Розрахункова формула	E, В
	Fe^{2+} Fe^{3+}	Ce^{4+} Ce^{3+}			
10	90 – 10	-10	Fe^{3+}/Fe^{2+}	(1) $E=0,77+0,058 \lg \frac{10}{100-10}$	0,71
50	50 – 20	-50	- // -	(1) $E=0,77+0,058 \lg \frac{50}{100-50}$	0,77

90	10 – 90	-90	- // -	(1) $E=0,77+0,058 \lg \frac{90}{100-90}$	0,83
100	-100	-100	Fe^{3+}/ Ce^{3+}	(3) $E= \frac{0,77+1,44}{2}$	1,10
200	-100	10 – 100	Ce^{4+}/ Ce^{3+}	(2) $E=1,44+0,058 \lg \frac{110-100}{100}$	1,38
110	-100	100 – 100	- // -	(2) $E=1,44+0,058 \lg \frac{200-100}{100}$	1,44

Неможливо розрахувати потенціал до початку титрування, оскільки у розчині встановлюється змішаний потенціал, обумовлений присутністю інших речовин (розчинника, кисню з повітря), здатних утворювати з компонентом, який титрують змішану пару (наприклад, O_2/ Fe^{2+}).

Аналіз кривої (мал. 8):



Мал.8 Крива окисно-відновного титрування

1. Крива симетрична відносно т.е. Слід відзначити, що при $n_1 + n_2$ крива несиметрична.
2. Розмір стрибка не залежить від розбавлення, оскільки до розрахункових формул входить відношення концентрацій окисненої і відновленої форм.

Очевидно, розмір стрибка титрування буде залежати від усіх факторів, що впливають на потенціал (див. розділ 1), а саме від температури, рН розчину, якщо йони водню приймають участь у реакції, комплексоутворення з окисненою чи відновленою формою і т.д.

Для виявлення к.т.т. існує декілька способів. Широкого розповсюдження здобули редокс-індикатори, забарвлення яких змінюється при певному потенціалі. Індикаторну помилку, що виникає за рахунок неспівпадання в к.т.т. і в т.е., можна визначити графічно (мал. 8) і розрахунковим шляхом. В к.т.т. справедливо відношення:

$$E_{\text{інд}} = E^{\circ}_{\text{Ox1/Red1}} + 0,058 \lg \frac{x}{n_1 \cdot 100-x}$$

(якщо $E_{\text{інд}} < E_{\text{т.е.}}$).

Звідси

$$\frac{x}{100-x} = \text{ant lg} \frac{(E_{\text{інд}} - E^{\circ}_{\text{Ox1/Red1}}) n_1}{0,058}$$

Обчислив $x / 100-x$,що представляє собою відношення відтитрованої і невідтитрованої форм речовини, яку визначаємо,можна знайти помилку титрування.

При проведенні окисно-відновного титрування особливу увагу слід приділити швидкості процесу, оскільки реакції можуть протікати з перенесенням декількох електронів, а, отже, багатостадійно (див. розділ 1).