

РГР
«РАСЧЕТ И ПОСТРОЕНИЕ
ПРОТОЛИТОМЕТРИЧЕСКОЙ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ ТИРОВАНИЯ»

П Р А В И Л А
РАСЧЕТА И ОФОРМЛЕНИЯ РГР
«РАСЧЕТ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ»

Расчетно-графическая работа (РГР) должна быть оформлена в виде реферата на листах формата А4 или в тетради и иметь титульный лист. На титульном листе указывается полное название университета и кафедры, название РГР, Ф.И.О. студента, выполнившего РГР, и проверяющего его преподавателя.

Работа должна включать следующие пункты: 1) задание; 2) анализ задания; 3) решение задания; 4) сводную таблицу результатов расчета; 5) график теоретической кривой титрования (ТКТ); 6) выбор оптимального индикатора; 7) расчет индикаторных погрешностей; 8) вывод.

В пункте *«Задание»* полностью указывается текст задания, выданного преподавателем.

В пункте *«Анализ задания»*, исходя из условной схемы титрования, приведенной в задании, указываются вещества титранта и титруемого растворов, делается заключение о типе химической реакции между ними и о соответствующем типе ТКТ. Если необходимо, приводится перевод указанных в задании концентраций в молярные концентрации эквивалента вещества, указываются исходные значения этих концентраций и исходный объем титруемого раствора, взятый на анализ. Для протолитметрических ТКТ указывается сила кислот и оснований, уравнения ступенчатой диссоциации и найденные в справочниках соответствующие константы диссоциации. Для редоксиметрических ТКТ приводятся значения редокси- потенциалов редокси- пар, образующихся в процессе титрования, и редокси- переходы. В этом же пункте записывается уравнение реакции титрования в молекулярном и ионном виде.

В пункте *«Решение задания»* обязательно указывается состав титруемого раствора в каждый из характерных моментов титрования (до начала титрования, до точки эквивалентности (ТЭ), в ТЭ, после прохождения ТЭ) и, исходя из этого, выбирается и указывается формула для расчета необходимого параметра ТКТ (рН, Е, рМе, рАп) с расшифровкой ее компонентов.

В пункте «Сводная таблица результатов расчета ТКТ» приводится таблица со следующими колонками:

№ точки ТКТ	Добавлено титранта, %	Остаток титруемого раствора, %	Расчет H^+ моль/л (или E, pMe, pAn и др.)	Результат расчета pH или E

Например, для титрования раствора муравьиной кислоты НСООН ($K_{дисс.}=1,74 \cdot 10^{-4}$) раствором гидроксида калия КОН:

№ точки ТКТ	Добавлено титранта, %	Остаток титруемого раствора, %	Расчет H^+ моль/л (или E, pMe, pAn и др.)	Результат расчета pH или E
3	50	50	$\frac{1,74 \cdot 10^{-4} \cdot 50}{50} = 1,74 \cdot 10^{-4}$	3,77

В пункте «График ТКТ» приводится график ТКТ, построенный в соответствующих координатах (pH-, E- или др.). На него наносят линии нейтральности (если необходимо) и эквивалентности, точки нейтральности и эквивалентности, диапазон перехода окраски подобранных индикаторов.

В пункте «Выбор оптимального индикатора» рассматривают возможность применения не менее трех индикаторов, удовлетворяющих правилам выбора индикаторов для данного типа титрования (необходимые характеристики индикаторов берут из справочника).

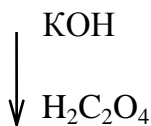
В пункте «Расчет индикаторных погрешностей» приводят расчет индикаторных погрешностей для подобранных индикаторов.

В пункте «Вывод» делают мотивированное заключение:

1) о возможности титриметрических определений при данных концентрациях реагентов; 2) о возможных индикаторах для определения ТЭ в данном титровании; 3) об оптимальном индикаторе, обеспечивающим минимальную индикаторную погрешность.

ПРИМЕР РАСЧЕТА ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ ТКТ

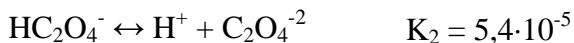
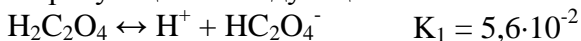
1. ЗАДАНИЕ. Рассчитать и построить ТКТ, выбрать оптимальный индикатор и оценить индикаторную погрешность при титровании:



2. АНАЛИЗ ЗАДАНИЯ

Определяемым веществом в данном титровании является слабая двухосновная щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а веществом титранта – гидроксид калия, являющийся сильным основанием. Следовательно, данная ТКТ относится к типу протолитических (кислотно-основных).

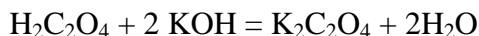
Щавелевая кислота диссоциирует как двухосновная в две стадии, характеризующиеся следующими константами диссоциации:



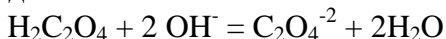
Проверим соотношение констант диссоциации:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{5,5 \cdot 10^{-2}}{5,4 \cdot 10^{-5}} = 1,04 \cdot 10^3 < 10^4$$

Поскольку соотношение констант диссоциации щавелевой кислоты по первой и второй ступеням меньше 10^4 , то первый скачок титрования, отвечающий титрованию $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до гидрооксалат-иона (HC_2O_4^-), будет сливаться со вторым скачком титрования, отвечающего титрованию до оксалат-иона ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), поэтому по первому скачку титрования невозможно подобрать индикатор для регистрации первой ТЭ. Для выбора индикатора может быть использован суммарный скачок титрования, отвечающий титрованию щавелевой кислоты как одноосновной сразу до средней соли, т.е. реакция титрования имеет вид:



или в ионном виде:



Из реакции нейтрализации видно, что щавелевая кислота превращается в оксалат-ион. Такому превращению отвечает диссоциация $H_2C_2O_4$ по второй ступени, поэтому расчет ТКТ будем проводить как для одноосновной кислоты с $K_{дисс}=K_2(H_2C_2O_4)$. По реакции титрования определяем, что $\Xi(H_2C_2O_4) = \frac{1}{2}H_2C_2O_4$, а $\Xi(KOH) = KOH$.

Для простоты расчета ТКТ примем, что на титрование взято 100 см^3 раствора $H_2C_2O_4$ и $c(\frac{1}{2}H_2C_2O_4) = c(KOH) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

3. РЕШЕНИЕ

1) До начала титрования в титруемом растворе только слабая щавелевая кислота, частичная диссоциация которой характеризуется $K_2(H_2C_2O_4)$, поэтому рН титруемого раствора определяется как

$$[H^+] = \sqrt{K_2(H_2C_2O_4) \cdot c(\frac{1}{2}H_2C_2O_4)} = \sqrt{5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$pH = -\lg[H^+] = 2,64$$

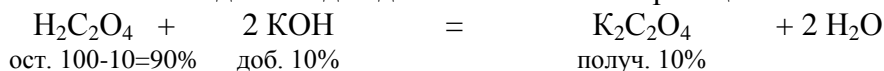
2) При титровании до ТЭ рН титруемого раствора определяется соотношением концентраций компонентов в буферном растворе из образовавшейся соли $K_2C_2O_4$ и неоттитрованной $H_2C_2O_4$, выступающих по отношению друг к другу, как сопряженные кислота и основание. Для такого буферного раствора

$$[H^+] = K(HA) \frac{c(HA)}{c(MA)} = K_2(H_2C_2O_4) \frac{[H_2C_2O_4]}{[K_2C_2O_4]}$$

Соотношение концентраций компонентов буферного раствора можно определить для каждого добавленного объема титранта двумя способами.

Вариант 1.

Например, пусть добавлено 10 см^3 раствора KOH , что составляет 10 % от необходимого для достижения ТЭ. По реакции



Откуда значения концентраций компонентов в буферном растворе найдем из пропорций:

при нетитрованном (100%) p-ре - $[H_2C_2O_4] = 0,1$ моль/дм³
при 90%-ном p-ре - $[H_2C_2O_4] = X$

$$X = \frac{0,1 \cdot 90}{100} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$

Для $K_2C_2O_4$:

в оттитрованном на 100% p-ре - $[K_2C_2O_4] = [H_2C_2O_4]_{исх} = 0,1$
моль/дм³

в оттитрованном на 10% p-ре - $[K_2C_2O_4] = X$

$$X = \frac{0,1 \cdot 10}{100} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$

Для этих концентраций буферного раствора

$$[H^+] = \frac{5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 9 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-2}} = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3, \text{ рН} = 3,31$$

Вариант 2. Расчет можно провести по формуле со степенью оттитрования τ , что проще и удобнее:

Для буферного раствора из слабой кислоты НА и ее соли

$$[H^+] = K(НА) (1 - \tau) / \tau$$

При равных концентрациях титруемого раствора и титранта

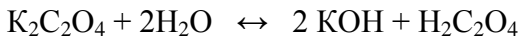
$$\tau = \frac{V(KOH)}{V(H_2C_2O_4)}$$

Для случая добавления 10 см³ (10%) титранта $\tau = 10/100 = 0,1$; следовательно, $[H^+] = 5,4 \cdot 10^{-5} \cdot (1 - 0,1) / 0,1 = 4,86 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, а рН=3,31, как и в варианте №1.

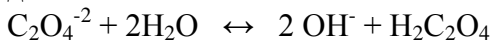
ВАРИАНТ РАСЧЕТА ВЫБРАТЬ ПО УКАЗАНИЮ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ!

Точки ТКТ при 50; 90; 99; 99,9 %-ах оттитрования рассчитываем аналогично. Полученные результаты расчета сведем в таблицу.

3) При добавлении 100 см³ (100 %) раствора титранта наступает момент эквивалентности (МЭ, ТЭ). В этот момент рН титруемого раствора определяется концентрацией образовавшейся из щавелевой кислоты соли $K_2C_2O_4$. Эта соль, как соль сильного основания и слабой кислоты, подвергается гидролизу, что приводит к щелочной среде титруемого раствора:



или в ионном виде:



Для соли $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ типа M_2A :

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_w K_2(\text{H}_2\text{A})}{c(\text{M}_2\text{A})}} = \sqrt{\frac{K_w K_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = = 2,32 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3, \text{pH} = 8,63.$$

4) При титровании после ТЭ титруемый раствор будет содержать соль $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и избыток добавленного титранта KOH. Как более сильный электролит KOH подавляет диссоциацию $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, поэтому после ТЭ pH титруемого раствора определяется только концентрацией избыточного количества KOH. Поскольку среда раствора после ТЭ щелочная, то

$$[\text{OH}^-] = \frac{(\text{MOH})_{\text{изб}} \cdot c(\text{MOH})}{(\text{H}_2\text{A}) + (\text{MOH})}$$

Так как,

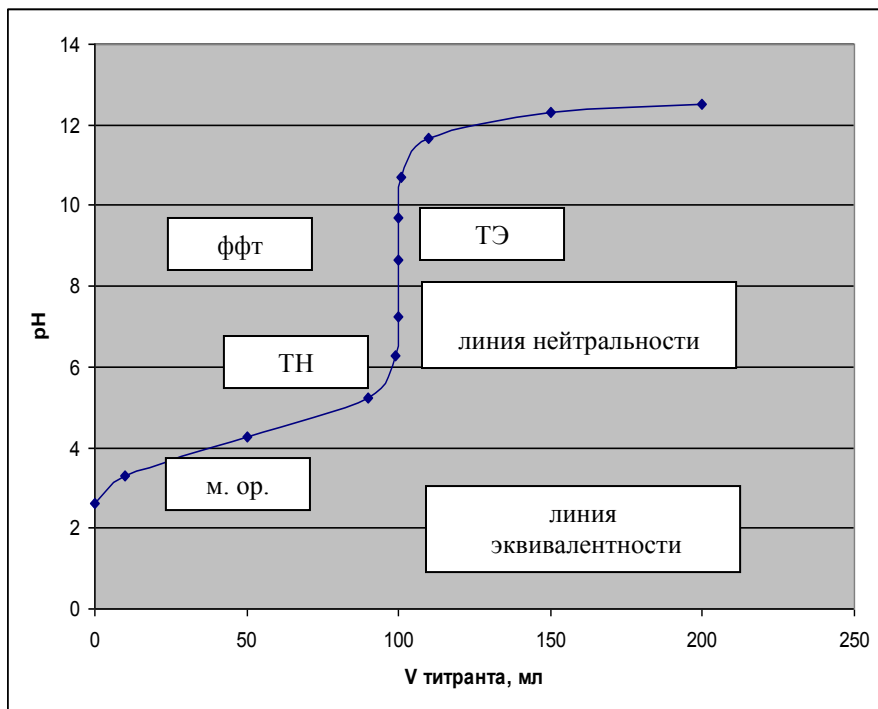
$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}, \text{ то } [\text{H}^+] = \frac{K_w (V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{уцх}} + V(\text{KOH})_{\text{мек}})}{(V(\text{KOH})_{\text{мек}} - V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{уцх}}) \cdot c(\text{KOH})}$$

Расчет точек ТКТ после ТЭ рассчитаем при 100,1; 101; 110; 150; 200 см³ (%) добавленного титранта. Результаты расчета сведем в таблицу.

4. СВОДНАЯ ТАБЛИЦА РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА ТКТ

№ точ- ки ТКТ	Добавлено титранта, %	Оста- ток титр. р-ра, %	Расчет Н ⁺ моль/л	pH
1	0	100	$\sqrt{5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 2,3 \cdot 10^{-3}$	2,63
2	10	90	$5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 9 \cdot 10^{-2} / 1 \cdot 10^{-2} = 4,86 \cdot 10^{-4}$	3,31
3	50	50	$5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-2} / 5 \cdot 10^{-2} = 5,4 \cdot 10^{-4}$	4,27
4	90	10	$5,4 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-2} / 9 \cdot 10^{-2} = 6 \cdot 10^{-6}$	5,22
5	99	1	$5,4 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-3} / 9,9 \cdot 10^{-3} = 5,46 \cdot 10^{-7}$	6,26
6	99,9	0,1	$5,4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} / 99,9 \cdot 10^{-3} = 5,4 \cdot 10^{-8}$	7,26
7	100(ТЭ)	0	$\sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 2,32 \cdot 10^{-9}$	8,63
8	100,1	0	$\frac{10^{-14} (100 + 100,1)}{(100,1 - 100) \cdot 0,1} = 2 \cdot 10^{-2}$	9,70
9	101	0	$\frac{10^{-14} (100 + 101)}{(101 - 100) \cdot 0,1} = 2,01 \cdot 10^{-11}$	10,70
10	110	0	$\frac{10^{-14} (100 + 110)}{(110 - 100) \cdot 0,1} = 2,10 \cdot 10^{-12}$	11,67
11	150	0	$\frac{10^{-14} (100 + 150)}{(150 - 100) \cdot 0,1} = 5 \cdot 10^{-13}$	12,30
12	200	0	$\frac{10^{-14} (100 + 200)}{(200 - 100) \cdot 0,1} = 3 \cdot 10^{-13}$	12,52

5. ГРАФИК ТКТ



6. ВЫБОР ИНДИКАТОРА

В соответствии с правилами подбора кислотно-основных индикаторов для регистрации КТТ слабой кислоты подходят индикаторы, изменяющие окраску в щелочной среде и при pH возможно более близком к значению pH в ТЭ. Для слабой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с $\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 8,63$ по справочнику находим, что в качестве таких индикаторов могут быть использованы:

1) фенолфталеин, $\text{pT}=9$; $\text{pH}_1 \dots \text{pH}_2 = 8,0 \dots 10,0$; переход окраски от малиновой в щелочной среде до бесцветной в кислой.

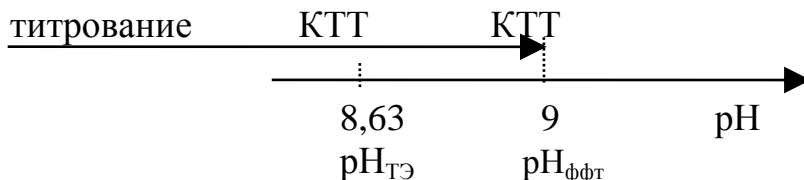
2) тимоловый синий, $\text{pT}=8,8$, $\text{pH}_1 \dots \text{pH}_2 = 8,0 \dots 9,6$; переход окраски от синей в щелочной среде до желтой в кислой.

3) α -нафтолфталеин, $pT=8$, $pH_1 \dots pH_2 = 7,4 \dots 8,6$; переход окраски индикатора от розовой в кислой среде до зеленой в щелочной среде.

7. РАСЧЕТ ИНДИКАТОРНОЙ ПОГРЕШНОСТИ

1) для фенолфталеина

Тип индикаторной погрешности определим из графической схемы титрования:

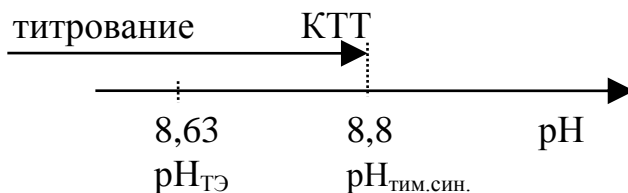


Из графической схемы титрования следует, что использование фенолфталеина приведет к перетитрованию шавелевой кислоты сильным основанием КОН и накоплению в титруемом растворе в КТТ ионов OH^- . Это обуславливает гидроксильную индикаторную погрешность. Для этой погрешности:

$$\Delta_{OH^-} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot 2}{C_{кисл}} \cdot 100 = \frac{10^{-(14-9)} \cdot 200}{0,1} = +0,02\%$$

Знак "+" у индикаторной погрешности берем, вследствие перетитрования с фенолфталеином.

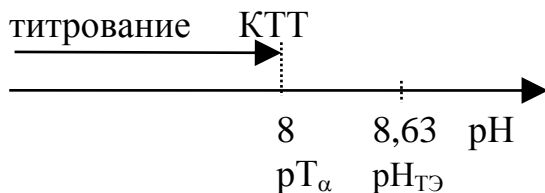
2) для тимолового синего



Следовательно, индикаторная погрешность - гидроксильная.

$$\Delta_{OH^-} = \frac{10^{-(14-8,8)} \cdot 200}{0,1} = +0,01\%$$

3) для α -нафтолофталеина



Из схемы следует, что применение α -нафтолофталеина приведет к недотитрованию слабой кислоты и к накоплению ее молекул в титруемом растворе в КТТ. Это обуславливает кислотную индикаторную погрешность Δ_{HA} . При $pK_2(H_2C_2O_4) = 4,27$ рассчитаем Δ_{HA} :

$$\Delta_{HA} = \frac{10^{pK-pT} \cdot 100}{1 + 10^{pK-pT}} = \frac{10^{4,27-8}}{1 + 10^{4,27-8}} \cdot 100 = 1,86 \cdot 10^{-2}\%$$

8. ВЫВОД

1) На графике ТКТ имеется достаточно большой скачок титрования, следовательно, титрование щавелевой кислоты гидроксидом калия возможно при данных концентрациях реагентов.

2) Титрование рекомендуется вести с фенолфталеином, тимоловым синим и α -нафтолофталеином в качестве индикаторов. Индикаторная погрешность у каждого из них меньше допустимой 0,1%.

3) Оптимальным индикатором является α -нафтолофталеин, т.к. у него наименьшая индикаторная погрешность 0,0186%.

