

РГР
«РАСЧЕТ И ПОСТРОЕНИЕ
РЕДОКСИМЕТРИЧЕСКОЙ 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 ($K_{\text{дисс.}} = 1,74 \cdot 10^{-4}$) 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).

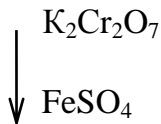
В пункте «Расчет индикаторных погрешностей» приводят расчет индикаторных погрешностей для подобранных индикаторов.

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 РЕДОКС-ТКТ

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

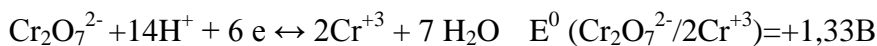


2. АНАЛИЗ ЗАДАНИЯ

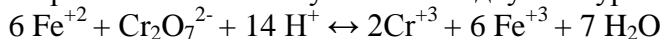
Титрование раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ относится к случаю окислительно-восстановительного титрования – редоксиметрии.

В дихромате калия хром имеет высшую степень окисления +6, следовательно, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ выступает в качестве окислителя. Титруемый раствор – это раствор сульфата железа (II), FeSO_4 . В сульфате железа (II) железо находится в низшей степени окисления +2, следовательно, FeSO_4 выступает в качестве восстановителя.

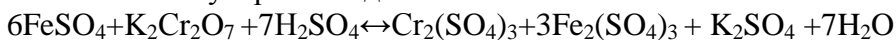
По справочнику находим полуреакцию восстановления иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и окисления иона Fe^{+2} и отвечающие этим редокс-переходам значения редокс-потенциалов:



Реакция титрования является суммой этих двух полуреакций:



или в молекулярном виде:



В этой реакции $\mathcal{E}(\text{FeSO}_4) = \text{FeSO}_4$, $\mathcal{E}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Проверим возможность протекания реакции титрования в прямом направлении качественным и количественным способами.

Качественная проверка заключается в сравнении редокс-потенциалов редокс-пар. Реакция протекает в прямом направлении, если $E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{вос}} > 0$. В данном случае:

$E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{+3}) - E^0(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = 1,33 - 0,77 = 0,56 > 0$, следовательно, ОВР должна протекать в прямом направлении.

Количественно полноту и возможность протекания реакции в прямом направлении проверяют по величине константы равновесия ОВР. При $K_p > 10^3$ ОВР – необратима.

$$\lg K_p = \frac{z_{ок} \cdot z_{вос} \cdot (E_{ок}^0 - E_{вос}^0)}{0,059}$$

$$\lg K_p = \frac{6 \cdot 1 \cdot (1,33 - 0,77)}{0,059} = 56,95$$

$K_p = 56,95 \gg 0$, следовательно, данная реакция титрования необратима.

Редокс-ТКТ выражают зависимость редокс-потенциала титруемого раствора от объема добавленного титранта, V или от степени его оттитрования τ . Редокс-потенциал рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E(ок/вос) = E^0(ок/вос) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ок}^b}{a_{вос}^d},$$

где $E(ок/вос)$ – равновесный редокс-потенциал, В; $E^0(ок/вос)$ – стандартный редокс-потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К); T – температура, К; z – число электронов, участвующих в редокс-переходе: $b \text{ ок} + z \text{ e} \leftrightarrow d \text{ вос}$; F – число Фарадея, Кл/моль; $a_{ок}$ и $a_{вос}$ – активности окисленной и восстановленной форм вещества, моль/л.

После подстановки значений R , F , $T=298$ К и перехода к десятичному логарифму уравнение Нернста принимает вид:

$$E(ок/вос) = E^0(ок/вос) + \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{a_{ок}^b}{a_{вос}^d}$$

Для редокс-пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{+3}$ уравнение имеет вид:

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{+3}) = 1,33 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot a(\text{H}^+)^{14}}{a(\text{Cr}^{+3})^2 \cdot a(\text{H}_2\text{O})^7}$$

Обычно для простоты расчетов принимают $a(\text{H}^+) = a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ моль/л.

Для редокс-пары $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ уравнение Нернста имеет вид:

$$E(Fe^{+3} / Fe^{+2}) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{a(Fe^{+3})}{a(Fe^{+2})}$$

Расчет точек редокс-ТКТ в области «до ТЭ» ведут обычно по уравнению Нернста для вещества той редокс-пары, окисленная и восстановленная форма которой до начала титрования в титруемом растворе в избытке. В данном случае это редокс-пара Fe^{+3} / Fe^{+2} , а после ТЭ в избытке будут компоненты редокс-пары титранта, поэтому после ТЭ расчет точек ТКТ будем вести по потенциалу пары $Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{+3}$.

Расчеты можно упростить, используя формулы со степенью оттитрования τ . Тогда до ТЭ:

$$E(Fe^{+3} / Fe^{+2}) = E^0(Fe^{+3} / Fe^{+2}) + 0,059 \cdot \lg \frac{\tau}{1 - \tau},$$

а после ТЭ:

$$E(Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{+3}) = E^0(Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{+3}) + \frac{0,059}{6} \cdot \lg(\tau - 1),$$

где $\tau = \frac{c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{c(FeSO_4) \cdot V(FeSO_4)}$

Для расчетов примем, что $c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) = c(FeSO_4) = 0,1$ моль/л, на титрование взято 100 мл раствора $FeSO_4$. При этих условиях: $\tau = V(K_2Cr_2O_7) / V(FeSO_4)$.

При концентрациях, меньших либо равных 0,1 моль/л, допустимо использовать вместо активностей равновесные концентрации, считая, например, $a(FeSO_4) = [FeSO_4]$.

Точку ТКТ «до начала титрования» не рассчитывают, т.к. до добавления титранта ОВР не идет, редокс-пары не образуются и титруемый раствор не имеет редокс-потенциала.

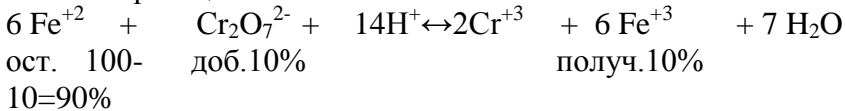
3. РЕШЕНИЕ

1) До ТЭ рассчитывают точки ТКТ при 10; 50; 90; 99; 99,9 мл добавленного титранта (в процентах оттитрования). Например, при добавлении 10 мл (10 % от необходимого для достижения ТЭ) значение редокс-потенциала можно рассчитать двумя способами (ВЫБРАТЬ ПО УКАЗАНИЮ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ!).

Вариант 1. По формуле Нернста без τ :

$$E(Fe^{+3} / Fe^{+2}) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

Соотношение концентраций в формуле найдем следующим образом. По реакции



10=90%

Равновесные концентрации $[Fe^{+2}]$ и $[Fe^{+3}]$ найдем из пропорции:
для $[Fe^{+2}]$:

при нетитрованном (100%) p-ре - $[Fe^{+2}] = 0,1$ моль/дм³
при 90%-ном p-ре - $[Fe^{+2}] = X$

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

для $[Fe^{+3}]$:

в оттитрованном на 100% p-ре - $[Fe^{+3}] = 0,1$ моль/дм³
в оттитрованном на 10% p-ре - $[Fe^{+3}] = X$

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

Подставим найденные концентрации в формулу Нернста:

$$E(Fe^{+3} / Fe^{+2}) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{1 \cdot 10^{-2}}{9 \cdot 10^{-2}} = 0,713 \text{ В}$$

Вариант 2. По формуле Нернста с τ . При добавлении 10 мл титранта $\tau = 10/100 = 0,1$; тогда

$$E(Fe^{+3} / Fe^{+2}) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{\tau}{1-\tau} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,1}{1-0,1} = 0,713$$

Аналогично рассчитываем остальные точки ТКТ до ТЭ. Результаты расчета сведем в таблицу.

2) В ТЭ расчет редокс-потенциала проводим по формуле:

$$E_{ТЭ} = \frac{z_{ок} \cdot E_{ок}^0 + z_{вос} \cdot E_{вос}^0}{z_{ок} + z_{вос}}$$

$E_{TЭ}$ отвечает объему титранта 100 мл ($V_{э\text{кв}}$), т.к. по закону эквивалентов при равных молярных концентрациях эквивалентов веществ они реагируют равными объемами своих растворов, т.е. на титрование 100 мл раствора Fe^{+2} пойдет 100 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Следовательно, в ТЭ:

$$E_{TЭ} = \frac{6 \cdot 1,33 + 1 \cdot 0,77}{1 + 6} = 1,25 \text{ В}$$

3) После ТЭ точки ТКТ рассчитывают при 100,1; 101; 110; 150; 200 мл добавленного титранта (процент оттитрования).

Расчет редокс-потенциала после ТЭ ведем по потенциалу пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{+3}$.

Вариант 1. По формуле Нернста без τ :

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{+3}) = 1,33 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{+3}]^2}$$

Для простоты расчетов примем $[\text{H}^+] = 1$ моль/л.

Соотношение концентраций в формуле найдем следующим образом. В ТЭ ОВР закончилась, образование ионов Cr^{+3} завершилось. После того, как все ионы Fe^{+2} прореагировали в ТЭ, дальнейшее добавление титранта не меняет концентрацию ионов Cr^{+3} , можно считать, что $[\text{Cr}^{+3}]_{\text{кон}} = [\text{Fe}^{+2}]_{\text{исх}} = 0,1$ моль/л. Редокс-потенциал титруемого раствора будет изменяться только за счет изменения в нем концентрации ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, добавляемых с титрантом. Их равновесную концентрацию для каждого избыточного (по сравнению с $V_{э\text{кв}}$ в ТЭ) объема титранта находим из пропорции. Например, при 110 мл добавленного титранта (110% оттитрования) избыток раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ составляет $110 - 100 = 10$ мл (10%), следовательно, для $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$:

при 100% избытке титранта - $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,1$ моль/дм³
 при 10%-ном - $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = X$

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

Тогда, $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{+3}) = 1,33 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{0,01}{(0,1)^2} = 1,33 \text{ В}$.

Вариант 2. По формуле Нернста с τ .

При 110 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ $\tau=110/100=1,1$.

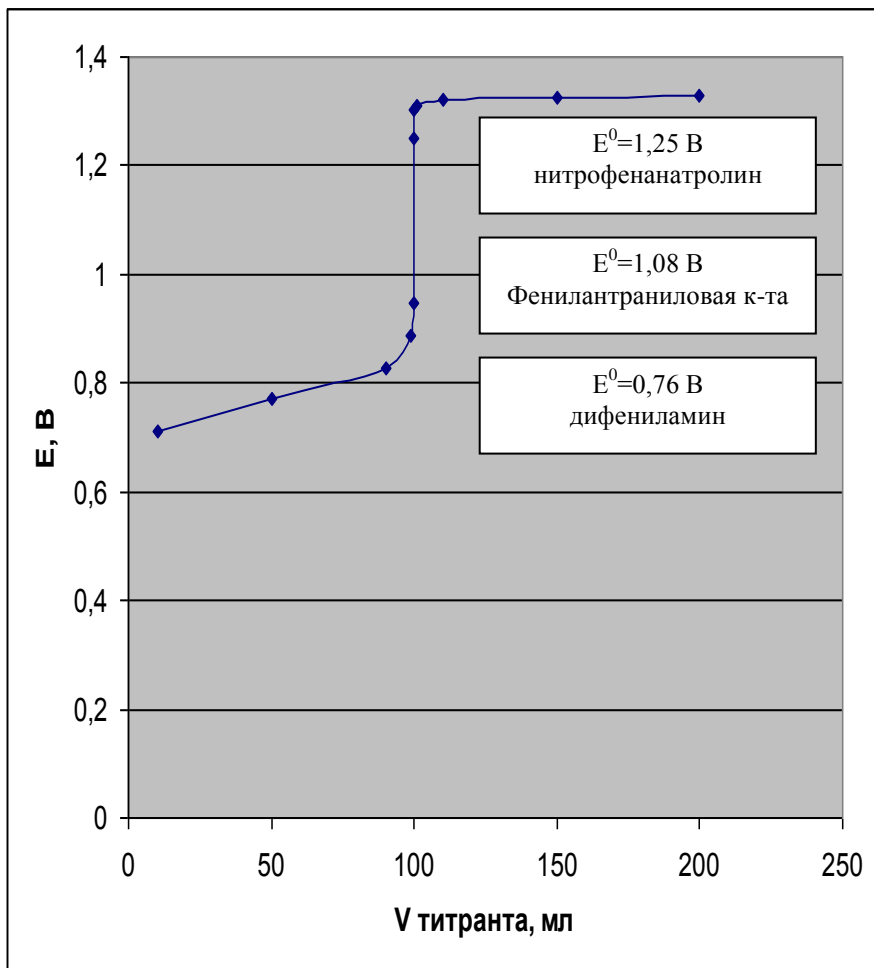
$$E(Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{+3}) = 1,33 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg(\tau - 1) = 1,32 \text{ В.}$$

Аналогично рассчитываем остальные точки ТКТ после ТЭ. Результаты расчета сведем в таблицу.

4. СВОДНАЯ ТАБЛИЦА РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА ТКТ

№ точки ТКТ	Добавлено титранта, %	Остаток титр р-ра, %	τ	Расчет E, В	E, В
1	10	90	10/100	$0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,1}{1-0,1}$	0,713
2	50	50	50/100	$0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,5}{1-0,5}$	0,770
3	90	10	90/100	$0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,9}{1-0,9}$	0,826
4	99	1	99/100	$0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,99}{1-0,99}$	0,888
5	99,9	0,1	99,9/100	$0,77 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,999}{1-0,999}$	0,947
6	100(ТЭ)	0	100/100	$\frac{6 \cdot 1,33 + 1 \cdot 0,77}{1 + 6}$	1,250
7	100,1	0	100,1/100	$1,33 + 0,059 \cdot \lg(1,001 - 1)$	1,301
8	101	0	101/100	$1,33 + 0,059 \cdot \lg(1,01 - 1)$	1,310
9	110	0	110/100	$1,33 + 0,059 \cdot \lg(1,1 - 1)$	1,320
10	150	0	150/100	$1,33 + 0,059 \cdot \lg(1,5 - 1)$	1,327
11	200	0	200/100	$1,33 + 0,059 \cdot \lg(2,0 - 1)$	1,330

5. ГРАФИК ТКТ



6. ВЫБОР ИНДИКАТОРА

По справочнику для редокс-индикаторов:

- 1) *Нитрофенантролин*, $E^0_{\text{инд}}=1,25$ В, Ох-форма – бледно-голубая, Red-форма – красная.
- 2) *Фенилантраниловая кислота*, $E^0_{\text{инд}}=1,08$ В, Ох-форма – фиолетовая, Red-форма – бесцветная.
- 3) *Дифениламин*, $E^0_{\text{инд}}=0,76$ В, Ох-форма – фиолетовая, Red-форма – бесцветная.

7. РАСЧЕТ ИНДИКАТОРНОЙ ПОГРЕШНОСТИ

Для выбранных трех индикаторов рассчитаем индикаторные погрешности. Когда титруемым веществом является восстановитель, оценить индикаторную погрешность при титровании с данным индикатором можно по формуле:

$$\Delta, \% = \frac{100}{10^a + 1}, \quad \text{где } a = \frac{z_{\text{вос}} \cdot (E^0_{\text{инд}} - E^0_{\text{вос}})}{0,059}$$

- 1) для *нитрофенантролина*:

$$a = 1 \cdot (1,25 - 0,77) / 0,059 = 8,13; \Delta = 7,32 \cdot 10^{-7} \%$$

- 2) для *фенилантраниловой кислоты*:

$$a = 1 \cdot (1,08 - 0,77) / 0,059 = 5,25; \Delta = -5,57 \cdot 10^{-4} \%$$

- 3) для *дифениламина*:

$$a = 1 \cdot (0,76 - 0,77) / 0,059 = -1,70 \cdot 10^{-1}; \Delta = -59,63 \%$$

8. ВЫВОД

1) Титрование сульфата железа (II) дихроматом калия возможно при данных концентрациях реагирующих веществ, поскольку на кривой титрования имеется четкий, хорошо выраженный скачок титрования.

2) Для данного титрования наиболее подходят в качестве индикаторов нитрофенантролин и фенилантраниловая кислота.

3) Нитрофенантролин и фенилантраниловая кислота являются оптимальными индикаторами, т.к. их индикаторные погрешности значительно меньше допустимой (0,1%).

