

14. При анализе минерала массой 0,5076 г получили сумму оксидов алюминия, железа и титана массой 0,2078 г. При дальнейшем анализе из суммы оксидов определили массовую долю TiO_3 2,78 %, Fe_2O_3 3,56 %. Алюминий определяли по разности. Вычислить содержание алюминия, железа и титана.

Ответ: 0,68 % Ti; 1,02 % Fe; 20,3 % Al.

15. *A.* Вычислить гравиметрический фактор для определения P_2O_5 в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *B.* Определить содержание общего фосфора в почве в виде P_2O_5 (мг/кг), если из навески почвы массой 20,0 г получено после всех операций 0,0360 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *C.* Вычислить объем 0,05 М раствора MgCl_2 для осаждения фосфора в виде MgNH_4PO_4 из той же навески (с учетом 20 % избытка).

Ответ: *B.* 1148 мг/кг. *C.* 7,8 мл.

16. *A.* Вычислить аналитический множитель для определения NaF в виде PbClF . *B.* Определить содержание NaF (г/л) в растворе, если масса высушенного осадка PbClF после осаждения фторида из 200 мл раствора оказалась равной 0,3069 г. *C.* Вычислить объем 0,1 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (с учетом 1,5-кратного избытка) для осаждения ионов фтора в виде PbClF из того же раствора.

Ответ: *B.* 0,2463 г/л. *C.* 17,6 мл.

ГЛАВА 8. РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИИ

8.1. Сущность титриметрии

Титриметрия или *титриметрические методы* количественного анализа основаны на измерении объема раствора реактива *B*, израсходованного на реакцию с определяемым веществом *A*. Раствор реактива (*титрант, рабочий раствор*) должен при этом иметь известную концентрацию. Различают рабочий раствор с «приготовленным титром», установленным титром (по другому раствору с известной концентрацией) и полученный растворением вещества «фиксанала» или «стандарт-титра» (ампулы с точной навеской) в мерной колбе соответствующего объема.

Титр – способ выражения концентрации раствора, определивший название метода и показывающий массу растворенного вещества в граммах в 1 миллилитре раствора (г/мл). Процесс постепенного добавления титранта к раствору определяемого вещества называют *титрованием*. При титровании наступает момент, когда рабочий раствор *B* и определяемое вещество *A* прореагируют между собой в эквивалентных количествах, т. е. в строгом соответ-

ствии со стехиометрией реакции. В таком случае справедлив закон эквивалентов, составляющий основу расчетов в титриметрии:

$$n(A) = n(B). \quad (8.1)$$

При титровании важно зафиксировать конец реакции, называемый точкой стехиометричности или *точкой эквивалентности* (ТЭ). Для экспериментального установления конечной точки титрования (КТТ), по возможности наиболее близкой к ТЭ, используют изменение окраски индикатора или какого-либо физического свойства раствора.

К химической реакции титрования предъявляются следующие требования: 1) строгая стехиометричность, отсутствие побочных реакций; 2) высокая скорость; 3) практическая необратимость ($K \geq 10^7$), обеспечивающая количественное превращение реагирующих веществ в продукты реакции; 4) наличие подходящего индикатора или другого способа фиксирования ТЭ.

В титриметрии используют мерную посуду: мерные колбы – для приготовления растворов; пипетки – для отмеривания определенного объема раствора и бюретки – для измерения объема титранта.

Титриметрические методы характеризуются быстротой анализа, простотой оборудования, возможностью автоматизации. Чувствительность методов не превышает $10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л, относительная погрешность $\geq 0,5 \%$.

8.2. Методы, приемы и способы титрования

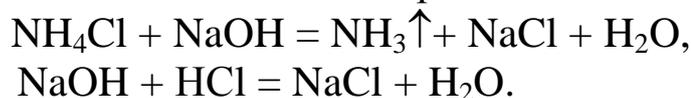
В титриметрии используют реакции всех типов: с переносом протона, электрона, электронной пары, осаждения. В соответствии с типом реакции, титриметрические методы разделяют на 4 большие группы, в каждой из которых выделяют группы по названию применяемых титрантов (табл. 8.1).

По приемам титрования различают *прямое, обратное и титрование заместителя* (табл. 8.2). При *прямом титровании* титрант *B* непосредственно добавляют из бюретки к титруемому веществу *A*. Такой прием применим только при выполнении всех требований к реакции титрования. В случае их несоблюдения или для практической целесообразности используют прием *обратного титрования*, для осуществления которого необходимы два рабочих раство-

ра титрант B_1 и титрант B_2 . Первый добавляется к определяемому веществу A в избытке для доведения реакции до конца, затем избыток B_1 оттитровывается титрантом B_2 для определения количества не прореагировавшего с веществом A титранта B_1 . Закон эквивалентов для обратного титрования можно представить следующим уравнением (см. также табл. 8.3):

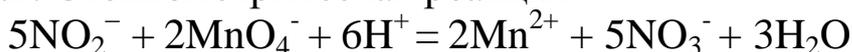
$$n(A) = n(B_1) - n(B_2). \quad (8.2)$$

Пример 8.1. Ион NH_4^+ , являющийся в воде очень слабой кислотой ($K_a=5,68 \cdot 10^{-10}$), нельзя оттитровать рабочим раствором NaOH приемом прямого титрования из-за высокой обратимости реакции. Поэтому к пробе, содержащей соль аммония, добавляют определенный объем титрованного раствора NaOH (B_1), обеспечивающий избыточное количество щелочи по отношению к ионам аммония, после чего удаляют аммиак и избыток NaOH титруют рабочим раствором HCl (B_2), т. е. последовательно выполняются две реакции:



Тогда: $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4^+) = n(\text{N}) = n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl})$.

Пример 8.2. Стехиометрическая реакция



осложняется реакцией разложения азотистой кислоты в кислой среде:



и поэтому из-за летучести оксидов азота теряется определяемое вещество. В связи с этим применяют обратное титрование: к анализируемому нитриту добавляют избыток KMnO_4 (B_1), подкисляют и после окончания реакции оттитровывают оставшийся перманганат рабочим раствором B_2 – щавелевой кислоты или соли Мора (Fe^{2+}). В этом случае: $n(\text{NO}_2^-) = n(\text{MnO}_4^-) - n(\text{Fe}^{2+})$.

Титрование заместителя используют при отсутствии подходящего индикатора, при несоблюдении стехиометричности или при медленном протекании реакции. В этих случаях к определенному объему вещества A добавляют вспомогательный реагент, количественно взаимодействующий с A , а получающийся продукт реакции (в количестве, эквивалентном A) оттитровывают подходящим титрантом B . Закон эквивалентов при титровании заместителя имеет выражение как при прямом титровании: $n(A) = n(B)$.

Таблица 8.1

Важнейшие методы химического титриметрического анализа

Метод титрования, тип реакции (равновесия)	Разновидности методов	Рабочие растворы	Индикаторы для установления КТТ	Вещества, определяемые прямым титрованием
Кислотно-основное (метод нейтрализации)			Кислотно-основные индикаторы:	
$\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ $\text{An}^- + \text{H}^+ = \text{HAn}$	Ацидиметрия	HCl , H_2SO_4	метилловый красный, метилловый оранжевый, бромкрезоловый зеленый,	Основания, соли типа: Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KCN , NaHCO_3 , фенолят натрия
$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ $\text{HAn} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{An}^-$	Алкалиметрия	NaOH , KOH	фенолфталеин, бромтимоловый синий и др.	Кислоты, соли типа: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , RNH_3Cl
Окислительно-восстановительное (редоксиметрия)	Перманганатометрия	KMnO_4	Окраска KMnO_4	Fe^{2+} , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и другие неорганические и органические восстановители
$a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 = a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$	Иодометрия	I_2 , ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Крахмал (1% р-р)	Окислители и восстановители
	Дихроматометрия	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Редокс-индикаторы: дифениламин, ферроин и др.	Восстановители
	Броматометрия	KBrO_3 , (+ KBr)	Метилловый оранжевый	Фенол, оксихинолин и др.
Комплексометрическое $\text{M} + \text{L}_n = [\text{ML}_n]$	Комплексонометрия	$\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЭДТА, трилон Б, комплексон III)	Металлохромные индикаторы: эриохром, мурексид и др.	Катионы, образующие с ЭДТА лабильные комплексы
Осадительное $\text{M} + \text{X} = \text{MX} \downarrow$	Аргентометрия: <i>метод Мора</i>	AgNO_3	K_2CrO_4	Br^- , I^- в слабокислой среде
	<i>метод Фаянса</i>	AgNO_3	Эозин, флуоресцеин (адсорбционные)	Br^- , I^- , Cl^- , CN^- , SCN^- при $\text{pH} \leq 7$
	Тиоцианатометрия: <i>метод Фольгарда</i>	AgNO_3 , NH_4SCN	Ионы Fe^{3+} в кислой среде	Прямое: Ag^+ Обратное: Br^- , Cl^- , S^{2-} , CN^- , SCN^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-}

Таблица 8.2

Классификация приемов титрования

Приём титрования	Уравнения реакций, примеры	Измеряемые величины	Рабочие растворы
Прямое титрование	$A + B \rightarrow \text{продукты}$ 1) $\text{HCOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ 2) $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH} + 3\text{HBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ 4) $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{MgY}^{2-} + 2\text{H}^+$ 5) $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$	$V(A)$ (пипетка) $V(B)$ (бюретка)	B NaOH KMnO ₄ KBrO ₃ Na ₂ H ₂ Y AgNO ₃
Обратное титрование	$A + B_1(\text{избыток}) \rightarrow \text{продукты} + B_1(\text{остаток})$ $B_1(\text{остаток}) + B_2 \rightarrow \text{продукты}$ 1) $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}^+(\text{остаток}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$ $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{остаток}) + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{AlY}^- + 2\text{H}^+$ $\text{H}_2\text{Y}^{2-}(\text{остаток}) + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{MgY}^{2-} + 2\text{H}^+$ 4) $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$ $\text{Ag}^+(\text{остаток}) + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}\downarrow$	$V(A)$ (пипетка) $V(B_1)$ (пипетка) $V(B_2)$ (бюретка)	B_1 B_2 HCl NaOH Na ₂ C ₂ O ₄ KMnO ₄ Na ₂ H ₂ Y MgSO ₄ AgNO ₃ NH ₄ SCN
Титрование заместителя	$A + D \rightarrow C$ (заместитель A) + продукты C (заместитель A) + $B \rightarrow \text{продукты}$ 1) $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{CuI}\downarrow$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 2) $4\text{NH}_4^+ + 6\text{CH}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{M}^{n+} + \text{MgY}^{2-} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{MY}^{(n-4)}$ $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{MgY}^{2-} + 2\text{H}^+$	$V(A)$ (пипетка) $V(B)$ (бюретка)	B Na ₂ S ₂ O ₃ NaOH Na ₂ H ₂ Y (ЭДТА)

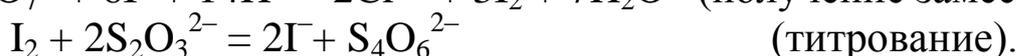
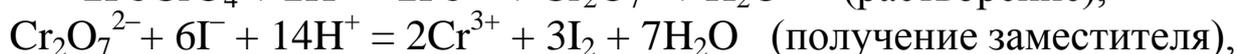
Пример 8.3. При определении иона NH_4^+ можно провести реакцию с формальдегидом, в результате которой выделяется эквивалентное количество протонов, являющихся заместителями NH_4^+ .



Ионы H^+ оттитровывают раствором NaOH . При этом справедливо:

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NaOH}).$$

Пример 8.4. При определении свинца проводят последовательно несколько стехиометрических реакций:



Выделившийся в эквивалентном количестве иод титруют рабочим раствором тиосульфата натрия. В результате:

$$n(\text{Pb}^{2+}) = n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

Обычно в титриметрии проводят несколько параллельных титрований. При этом используют один из двух способов: *способ отдельных навесок* и *способ пипетирования (аликвот)*. Использование в расчетах – в табл. 8.3. В *способе пипетирования* пробу (навеска сухого вещества или объем раствора), содержащую определяемое вещество A , переводят в мерную колбу вместимостью $V_{\text{м.к.}}$, а на титрование отбирают пипеткой равные объемы V_n – аликвоты. В *способе отдельных навесок* пробу помещают в колбу для титрования, при этом навеску вещества там же растворяют в небольшом объеме растворителя, затем проводят титрование, измеряя объем израсходованного титранта $V(B)$. Метод пипетирования является более экспрессным и менее трудоемким, но и менее точным, чем метод отдельных навесок.

8. 3. Способы выражения концентрации растворов в титриметрии

Все расчеты в титриметрии связаны с законом эквивалентов и понятием «эквивалент». *Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества, которая в данной реакции равноценна (эквивалентна) одному иону водорода или одному электрону.* Например, эквивалент NaOH , HCl , NaCl – реальная частица, соответствующая молекуле этих веществ. Эквивалент H_3PO_4 , в зависимо-

сти от числа участвующих в реакции протонов, может представлять реальную молекулу H_3PO_4 или условную часть молекулы: $1/2\text{H}_3\text{PO}_4$ или $1/3\text{H}_3\text{PO}_4$. Дробь, показывающую, какая часть молекулы или иона является эквивалентом, называют *фактором эквивалентности* $f_{\text{экв}}$. Фактор эквивалентности рассчитывают на основе стехиометрии реакции. Число, показывающее, сколько эквивалентов содержится в молекуле, называют *числом эквивалентности* и обозначают z : $f_{\text{экв}} = 1/z$. *Молярная масса эквивалента вещества – это масса одного моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.*

Например, для вещества B :

$$M(f_{\text{экв}} B) = f_{\text{экв}}(B) \cdot M(B) = 1/z^* (B) \cdot M(B). \quad (8.3)$$

8.3.1. Вычисление молярной массы эквивалента

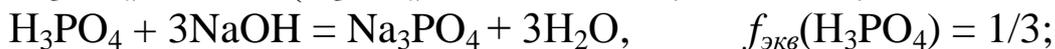
Пример 8.5. Вычислим молярные массы эквивалентов фосфорной кислоты, участвующей в реакциях нейтрализации:



$$M(1\text{H}_3\text{PO}_4) = 1M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 \cdot 98 = 98,00 \text{ г/моль};$$

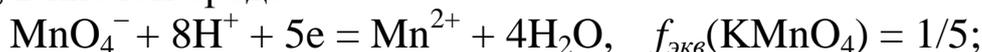


$$M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 \cdot 98 = 49,00 \text{ г/моль};$$



$$M(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3 \cdot 98 = 32,66 \text{ г/моль}.$$

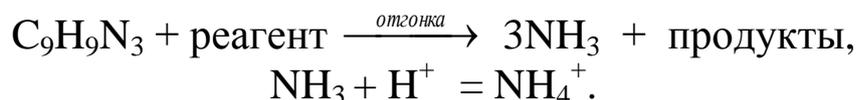
Пример 8.6. Молярная масса эквивалента KMnO_4 зависит от среды, в которой проводят восстановление. Поэтому с учетом числа принимаемых электронов $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)$ составляет 1, 1/3, 1/5. Например, в кислой среде:



$$M(1/5\text{KMnO}_4) = 1/5M(\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot 158,03 = 31,61 \text{ г/моль}.$$

Некоторые затруднения возникают при определении эквивалентной массы анализируемого вещества, не участвующего в реакции прямого титрования, а определяемого косвенным путем (например при титровании приемом замещения). В этом случае полезно установить химические соотношения между реагирующими веществами и после этого определить молярную массу эквивалента.

Пример 8.7. Азот в органических соединениях, например в $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$, можно определить по следующей схеме:



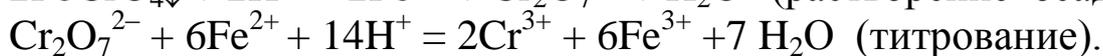
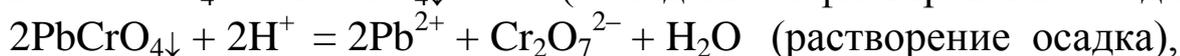
Из схемы видны следующие соотношения:



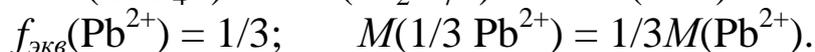
т. е. 1 молекула $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ содержит 3 эквивалента, а

$$f_{\text{экв}}(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3) = 1/3; \quad M(1/3\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3) = 1/3M(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3); \quad f_{\text{экв}}(\text{N}) = 1.$$

Пример 8.8. Свинец определяют методом окислительно-восстановительного титрования с использованием приема замещения по следующей схеме операций:



Отсюда: $2\text{Pb}^{2+} \equiv 2\text{CrO}_4^{2-} \equiv \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \equiv 6\text{Fe}^{2+} \equiv 6e$;



8.3.2. Способы выражения концентрации растворов

При приготовлении рабочих растворов и вычислениях результатов в титриметрии обычно используют следующие способы выражения концентрации:

$c(B)$ – молярная концентрация вещества B , моль/л;

$c(f_{\text{экв.}}(B)B)$ – молярная концентрация эквивалента вещества B , моль/л.

$$c(f_{\text{экв.}}(B)B) = n(f_{\text{экв.}}(B)B)/V(B), \quad (8.4)$$

где $V(B)$ – объем раствора (л), содержащего n моль эквивалентов B ; соответствует старому названию – нормальная концентрация.

$$c(B) = f_{\text{экв.}} \cdot c(f_{\text{экв.}}(B)B). \quad (8.5)$$

В методиках анализа, установленных стандартами, разрешены только единицы системы СИ. В частности, размерность объема при выражении молярной концентрации – дм^3 . Такие внесистемные размерности объема, как литр (л), миллилитр (мл) являются разрешенными в химии и используются в учебной и научной литературе, в том числе на страницах пособия.

Не рекомендуется использовать термины “молярность” и “нормальность” раствора, но эти понятия применяются в контекстах после величины концентрации, например: ...0,1 молярный раствор, ...0,1 нормальный раствор. Разрешаются сокращенные обозначения, напри-

мер 0,025М H₂SO₄ – 0,025 молярный раствор H₂SO₄, т. е. в одном литре раствора содержится 0,025 моль вещества H₂SO₄; 0,050 н. H₂SO₄ – 0,050 нормальный раствор H₂SO₄, т. е. в одном литре раствора содержится 0,050 моль эквивалента вещества H₂SO₄.

$T(B)$ – *титр раствора вещества B*, г/мл. Он показывает массу вещества B в одном миллилитре раствора:

$$T(B) = m(B)/V(B). \quad (8.6)$$

С использованием $T(B)$ возможен простой расчет навески вещества, необходимой для приготовления определенного объема рабочего раствора с заданным титром.

$T(B/A)$ – *титр рабочего раствора B по определяемому веществу A*, г/мл (условный титр). Он показывает, какая масса вещества A эквивалентна или оттитровывается одним миллилитром рабочего раствора B . Например, выражение $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,001396$ г/мл означает, что 1 мл такого раствора KMnO₄ эквивалентен (оттитровывает) 0,001396 г Fe. Такой способ выражения концентрации удобен при серийных анализах, т. к.

$$m(A) = V(B) \cdot T(B/A). \quad (8.7)$$

Между указанными способами выражения концентрации существует простая связь:

$$c(f_{\text{экв}}(B)B) = T(B) \cdot 1000/M(f_{\text{экв}}(B)B), \quad (8.8)$$

$$c(B) = T(B) \cdot 1000/M(B), \quad (8.9)$$

$$T(B/A) = T(B) \cdot M(f_{\text{экв}}(A)A)/M(f_{\text{экв}}(B)B), \quad (8.10)$$

$$c(f_{\text{экв}}(B)B) = T(B/A) \cdot 1000/M(f_{\text{экв}}(A)A), \quad (8.11)$$

$$c(B) = T(B/A) \cdot 1000/M(A). \quad (8.12)$$

В анализе чаще всего пользуются растворами с концентрациями ~0,002 или 0,1 моль/л. Не применяются 1 М растворы, так как в этом случае велика капельная ошибка титрования, т. е. ошибка при добавлении одной лишней капли титранта с высокой концентрацией.

Использование в титриметрии концентрации $c(f_{\text{экв}}(B)B)$ (моль эквивалента B в одном литре раствора) связано с удобством расчетов, т. к. при одинаковых концентрациях растворов веществ A и B реакции идут между равными объемами этих веществ (согласно закону эквивалентов):

$$n(A) = n(B) \quad \text{или} \quad c(f_{\text{экв}}(B)B) \cdot V(B) = c(f_{\text{экв}}(A)A) \cdot V(A).$$

Выражение закона в обозначениях, встречающихся в ранее изданной литературе: $(N \cdot V)_A = (N \cdot V)_B$.

В практике титриметрии часто пользуются так называемым *поправочным коэффициентом* k , который показывает степень отклонения практической концентрации полученного раствора от его теоретического (расчетного) значения:

$$k = c(B)/c(B)_{теор.} \quad \text{или} \quad k = T(B)/T(B)_{теор.} \quad (8.13)$$

Например, если при приготовлении 0,1000 М раствора HCl практическое значение концентрации полученного раствора оказалось равным 0,09983 моль/л, то на этикетке можно записать: «0,1000 М HCl ($k = 0,09983$)». И, наоборот, если в условиях задачи (эксперимента) используется, например, «0,2000 н. раствор ZnSO₄ ($k = 1,01$)», то в расчетные формулы следует подставить:

$$c(1/2\text{ZnSO}_4) = c(1/2\text{ZnSO}_4)_{теор.} \cdot k = 0,2000 \cdot 1,01 = 0,2020 \text{ моль/л.}$$

8.3.3. Расчеты при приготовлении рабочих растворов и установлении их концентрации

Пример 8.9. Сколько граммов дихромата калия необходимо взять для приготовления 500 мл раствора K₂Cr₂O₇ с титром, равным 0,005882 г/мл? Определите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента K₂Cr₂O₇ в полученном растворе, если $f_{эkv.}(K_2Cr_2O_7) = 1/6$.

Решение. Из формулы (8.6):

$$m(K_2Cr_2O_7) = T(K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7).$$

В данном случае $m(K_2Cr_2O_7) = 0,005882 \cdot 500 = 2,941$ г.

По формулам 8.9 и 8.8 находим соответствующие молярные концентрации дихромата. $M(K_2Cr_2O_7) = 294,1$ г/моль.

$$c(K_2Cr_2O_7) = T(K_2Cr_2O_7) \cdot 1000 / M(K_2Cr_2O_7);$$

$$c(K_2Cr_2O_7) = 0,005882 \cdot 1000 / 294,1 = 0,02000 \text{ моль/л;}$$

$$c(1/6 K_2Cr_2O_7) = T(K_2Cr_2O_7) \cdot 1000 / M(1/6 K_2Cr_2O_7);$$

$$c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0,005882 \cdot 1000 / (1/6 \cdot 294,1) = 0,12 \text{ моль/л.}$$

Пример 8.10. Сколько нужно добавить воды к 100 мл 0,8000 н. раствора HCl, чтобы получить 0,2000 н. раствор?

Решение. Исходя из выражения закона эквивалентов (8.1) и учитывая, что количество кислоты при разбавлении сохраняется, справедливо: $c_1(HCl) \cdot V_1(HCl) = c_2(HCl) \cdot V_2(HCl)$;

$$0,8000 \cdot 100 = 0,2000 \cdot V_2(HCl); \quad V_2(HCl) = 0,8000 \cdot 100 / 0,2000 = 400 \text{ мл,}$$

$$V_2(HCl) = V_1(HCl) + V(H_2O); \quad V(H_2O) = V_2(HCl) - V_1(HCl) = 400 - 100 = 300 \text{ мл.}$$

Пример 8.11. Приготовлен 0,02500 н. рабочий раствор KMnO_4 для перманганатометрии. Определить его молярную концентрацию, титр и титр по железу.

Решение. В соответствии с примером 8.6:

$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5; \quad M(1/5\text{KMnO}_4) = 31,61 \text{ г/моль.}$$

Тогда, пользуясь формулами (8.5), (8.8), (8.9) и (8.12) находим:

$$c(\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot c(1/5\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot 0,02500 = 0,005000 \text{ моль/л,}$$

$$T(\text{KMnO}_4) = 0,005000 \cdot 158,03/1000 = 0,0007902 \text{ г/мл;}$$

или, через молярную концентрацию эквивалента:

$$T(\text{KMnO}_4) = c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot M(1/5\text{KMnO}_4)/1000,$$

$$T(\text{KMnO}_4) = 0,02500 \cdot 31,61/1000 = 0,0007902 \text{ г/мл,}$$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe})/1000,$$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,02500 \cdot 55,85/1000 = 0,001396 \text{ г/мл.}$$

Пример 8.12. Во сколько раз следует разбавить 20,24 % – ый раствор H_2SO_4 ($\rho = 1,012 \text{ г/см}^3$) для приготовления 0,1 н. раствора?

Решение. Вычислим $c_1(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярную концентрацию исходного раствора кислоты:

$$c_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = w \cdot 10 \cdot \rho / M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20,24 \cdot 10 \cdot 1,012 / 98,08 = 2,088 \text{ моль/л.}$$

По условию необходимо приготовить раствор с $c_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$. Её определяем по формуле 8.5:

$$c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 c_2(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 0,1000 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Тогда: } c_1(\text{H}_2\text{SO}_4)/c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,088/0,05 = 41,76.$$

Такая кратность разбавления неудобна на практике. Можно разбавить раствор в 40 раз, т. е. получить раствор с концентрацией:

$$c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_1(\text{H}_2\text{SO}_4)/40 = 2,088/40 = 0,05220 \text{ моль/л;}$$

$$c_2(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,05220 = 0,1044 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Согласно (8.13), } k = 0,1044/0,1 = 1,044.$$

Например, при приготовлении 1 литра рабочего раствора кислоты, т. е. $V_2 = 1000 \text{ мл}$, необходимо с помощью пипетки взять $V_1(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и довести в мерной колбе до метки:

$$V_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000 / c_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05220 \cdot 1000 / 2,088 = 25,00 \text{ мл.}$$

Пример 8.13. Из 2,500 г Na_2CO_3 приготовлено в мерной колбе 500 мл раствора. Вычислить для этого раствора: а) $T(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, б) молярную концентрацию, в) молярную концентрацию эквивалента Na_2CO_3 , если предполагается титрование приготовленного

раствора рабочим раствором HCl с индикатором метиловым оранжевым, г) определить молярную концентрацию HCl и $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)$, если на титрование 25,00 мл раствора соды израсходовано 23,35 мл раствора HCl.

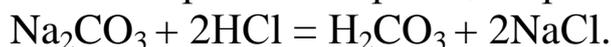
Р е ш е н и е.

а) $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,500/500 = 0,005000$ г/мл;

б) согласно (8.9), $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000/M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$,

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,005000 \cdot 1000/106,0 = 0,04717 \text{ моль/л.}$$

При титровании с метиловым оранжевым реакция протекает до H_2CO_3 :



Тогда $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$; $M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53,00$ г/моль;

в) по формуле (8.8) находим:

$$c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000/M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3),$$

$$c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,005000 \cdot 1000/53,00 = 0,09434 \text{ моль/л;}$$

г) по формулам (8.1) и (8.12) находим $c(\text{HCl})$ и $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)$:

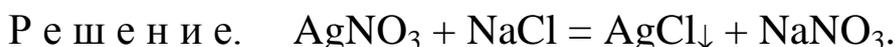
$$c(\text{HCl}) = c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3)/V(\text{HCl}),$$

$$c(\text{HCl}) = 0,09434 \cdot 25,00/23,35 = 0,1010 \text{ моль/л;}$$

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCl}) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)/1000 = 0,1010 \cdot 53,00/1000;$$

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,005353 \text{ г/мл.}$$

Пример 8.14. Рассчитайте поправочный коэффициент 0,1 н. раствора AgNO_3 , если на титрование 0,09850 г NaCl израсходовано 16,50 мл этого раствора.



$$M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ г/моль; } f_{\text{экв.}}(\text{NaCl}) = f_{\text{экв.}}(\text{AgCl}) = 1.$$

Для определения концентрации использовано прямое титрование отдельных навесок, следовательно, согласно формулам табл. 8.3:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{NaCl})}{1000}.$$

Из этого выражения находим:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000}{V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{NaCl})} = \frac{0,09850 \cdot 1000}{16,50 \cdot 58,44} = 0,10220 \text{ моль/л;}$$

$$k = \frac{c}{c_{\text{теор.}}} = \frac{0,1022}{0,1} = 1,022.$$

Задачи для самоконтроля

1. До какого объема следует разбавить 900 мл 0,5 М раствора HCl, чтобы получить 0,1 М раствор? *Ответ:* до 4500 мл.
2. Вычислите молярную концентрацию раствора, полученного при смешивании 500 мл 2 М и 1500 мл 0,5 М растворов NaOH. *Ответ:* 0,8750 М.
3. Какой объем 27,3 %-ного раствора KOH ($\rho = 1,260$ г/мл) необходимо взять для приготовления 1,00 л 2,00 М раствора? *Ответ:* 326 мл.
4. Вычислите молярную концентрацию H₂SO₄, если титр раствора равен 0,004852 г/мл. *Ответ:* 0,04951 моль/л.
5. Вычислите $c(\text{HCl})$ и титр раствора, полученного смешиванием 50,00 мл раствора HCl с титром 0,02370 г/мл и 550,0 мл 0,1925 М раствора HCl. *Ответ:* 0,2306 моль/л; 0,008416 г/мл.
6. Вычислите навеску NaCl, необходимую для приготовления 250,0 мл рабочего раствора с $T(\text{NaCl}/\text{Ag}) = 0,01080$ г/мл. *Ответ:* 1,4629 г.
7. Вычислите навеску K₂Cr₂O₇ для приготовления 500,0 мл 1,000 н. раствора. Определите $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe})$. *Ответ:* 2,4515 г; 0,005585 г/мл.
8. Вычислите навеску Na₂S₂O₃·5H₂O, необходимую для приготовления 12,5 л 0,2000 н. раствора для иодометрии. Определите молярную концентрацию раствора. *Ответ:* 621 г; 0,2000 моль/л.
9. Навеску 0,6000 г H₂C₂O₄·2H₂O растворили в мерной колбе на 100 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл раствора NaOH. Определить молярную концентрацию NaOH и его титр по H₂C₂O₄. *Ответ:* 0,1038 моль/л, 0,004671 г/мл.
10. Найти молярную концентрацию NaOH, если на титрование 16,78 мл его затрачено 17,21 мл раствора соляной кислоты с титром 0,003604 г/мл. *Ответ:* 0,1013 моль/л.

8. 4. Расчеты результатов анализа в титриметрии

Расчетные формулы определения массы вещества $m(A)$ для разных приемов и способов титрования, при различных способах выражения концентрации рабочего раствора, приведены в таблице 8.3. Прежде чем приступать к вычислениям, следует представить уравнения протекающих реакций, определить прием и способ титрования, а также, с учетом протекающих реакций, найти молярную массу эквивалента определяемого вещества.

Приведенные формулы легко дополняются необходимыми множителями для вычисления содержания компонента A в анализируемой пробе.

Таблица 8.3

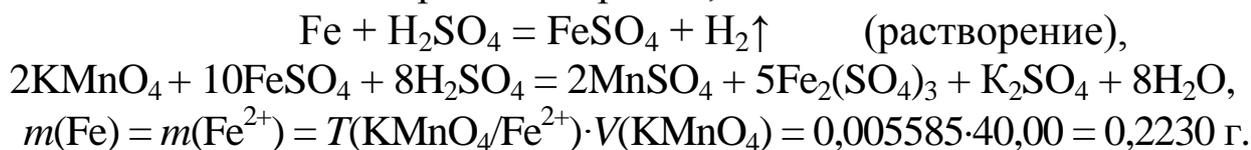
Формулы для расчета массы определяемого вещества по результатам титрования при разных способах выражения концентрации титранта

Способ расчета	Прием титрования	
	Прямое и заместителя	Обратное (по остатку, по избытку)
По $c(f_{\text{экв}} B)$ (по молярной концентрации эквивалента рабочего раствора)	<p>Способ отдельных навесок: $m(A) = \frac{c(f_{\text{экв}} B) \cdot V(B) \cdot M(f_{\text{экв}} A)}{1000}.$</p> <p>Способ пипетирования (аликвот): $m(A) = \frac{c(f_{\text{экв}} B) \cdot V(B) \cdot M(f_{\text{экв}} A) \cdot V_{\text{М.К.}}}{1000 \cdot V_n}.$</p>	<p>Способ отдельных навесок: $m(A) = \frac{[c(f_{\text{экв}} B_1) \cdot V(B_1) - c(f_{\text{экв}} B_2) \cdot V(B_2)] \cdot M(f_{\text{экв}} A)}{1000}.$</p> <p>Способ пипетирования (аликвот): $m(A) = \frac{[c(f_{\text{экв}} B_1) \cdot V(B_1) - c(f_{\text{экв}} B_2) \cdot V(B_2)] \cdot M(f_{\text{экв}} A) \cdot V_{\text{М.К.}}}{1000 \cdot V_n}.$</p>
По $T(B)$ (по титру рабочего раствора B)	<p>Способ отдельных навесок: $m(A) = \frac{T(B) \cdot V(B) \cdot M(f_{\text{экв}} A)}{M(f_{\text{экв}} B)}.$</p> <p>Способ пипетирования (аликвот): $m(A) = \frac{T(B) \cdot V(B) \cdot M(f_{\text{экв}} A) \cdot V_{\text{М.К.}}}{M(f_{\text{экв}} B) \cdot V_n}.$</p>	<p>Способ отдельных навесок: $m(A) = \left[\frac{T(B_1) \cdot V(B_1)}{M(f_{\text{экв}} B_1)} - \frac{T(B_2) \cdot V(B_2)}{M(f_{\text{экв}} B_2)} \right] \cdot M(f_{\text{экв}} A).$</p> <p>Способ пипетирования (аликвот): $m(A) = \left[\frac{T(B_1) \cdot V(B_1)}{M(f_{\text{экв}} B_1)} - \frac{T(B_2) \cdot V(B_2)}{M(f_{\text{экв}} B_2)} \right] \cdot M(f_{\text{экв}} A) \cdot \frac{V_{\text{М.К.}}}{V_n}.$</p>
По $T(B/A)$ (по титру рабочего раствора B по определяемому веществу A)	<p>Способ отдельных навесок: $m(A) = T(B/A) \cdot V(B).$</p> <p>Способ пипетирования (аликвот): $m(A) = T(B/A) \cdot V(B) \cdot \frac{V_{\text{М.К.}}}{V_n}.$</p>	<p>Способ отдельных навесок: $m(A) = [T(B_1/A) \cdot V(B_1) - T(B_2/A) \cdot V(B_2)].$</p> <p>Способ пипетирования (аликвот): $m(A) = [T(B_1/A) \cdot V(B_1) - T(B_2/A) \cdot V(B_2)] \cdot \frac{V_{\text{М.К.}}}{V_n}.$</p>

Например, от массы определяемого компонента $m(A)$ можно перейти к его массовой доле $w(A)$ (%) через отношение $m(A)$ к массе навески m_a : $w(A) = m(A) \cdot 100 / m_a$.

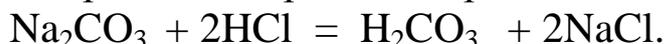
Пример 8.15. Определить массу железной проволоки, которую растворили в серной кислоте, а на титрование полученного раствора израсходовали 40,00 мл рабочего раствора KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = 0,005585$ г/мл.

Решение. Титрование прямое, способ – отдельных навесок.



Пример 8.16. Навеска кальцинированной соды массой 0,1267 г растворена в воде и оттитрована в присутствии индикатора метилового оранжевого 22,65 мл 0,1002 н. раствора HCl . Вычислить массовую долю Na_2CO_3 в образце.

Решение. Проведено прямое титрование по реакции



Индикатор метиловый оранжевый имеет переход окраски в кислой среде, что указывает на оттитровывание не одного, а двух эквивалентов Na_2CO_3) (см. пример 8.13).

$$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99/2 = 52,99 \text{ г/моль};$$

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}};$$

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,1002 \cdot 22,65 \cdot 52,99 \cdot 100}{1000 \cdot 0,1267} = 94,92 \text{ \%}.$$

Пример 8.17. Навеску 3,017 г пестицида, содержащего 20,86 % формальдегида обработали 50,00 мл 1,0 М ($k = 0,9022$) раствора NaOH в присутствии пероксида водорода:



Избыток щелочи оттитровали раствором HCl с $T(\text{HCl}) = 0,03798$ г/мл. Какой объем HCl израсходован на титрование?

Р е ш е н и е. В данном примере использован прием обратного титрования по способу отдельных навесок. Учитывая условие задачи, найдем массу HCOH в навеске пестицида:

$$m(\text{HCOH}) = m_{\text{нав.}} \cdot w(\text{HCOH}) = 3,017 \cdot 20,86/100 = 0,6293 \text{ г.}$$

Поскольку содержание HCOH определялось обратным титрованием, то согласно табл. 8.3 справедливо:

$$m(\text{HCOH}) = \frac{(c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})) \cdot M(\text{HCOH})}{1000};$$

$$f_{\text{экв.}}(\text{HCOH}) = 1; \quad M(\text{HCOH}) = 30,01 \text{ г/моль};$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{T(\text{HCl}) \cdot 1000}{M(\text{HCl})} = \frac{0,03798 \cdot 1000}{36,45} = 1,0420 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{NaOH}) = K \cdot c_{\text{теор.}}(\text{NaOH}) = 0,9022 \cdot 1,0 = 0,9022 \text{ моль/л.}$$

Преобразуем выражение для расчета $m(\text{HCOH})$ относительно $V(\text{HCl})$:

$$V(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{c(\text{HCl})} - \frac{m(\text{HCOH}) \cdot 1000}{M(\text{HCOH}) \cdot c(\text{HCl})},$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{0,9022 \cdot 50,00}{1,0420} - \frac{0,6290 \cdot 1000}{30,01 \cdot 1,0420} = 43,29 - 20,12 = 23,17 \text{ мл.}$$

Пример 8.18. 1,1622 г поваренной соли растворили в воде и раствор разбавили до 200,0 мл. К 20,00 мл этого раствора прибавили 25,00 мл 0,1000 н. раствора AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 5,080 мл 0,0900 н. раствора NH_4SCN . Определить массовую долю хлорида натрия в образце соли.

Р е ш е н и е. Проведено обратное титрование способом аликвот. Для расчета используем (табл. 8.3) уравнение:

$$w(\text{NaCl}) = \frac{(c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})) \cdot M(\text{NaCl})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_n} \cdot \frac{100}{m_{\text{нав.}}}$$

В соответствии с уравнением реакции (см. пример 8.14):

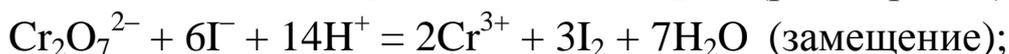
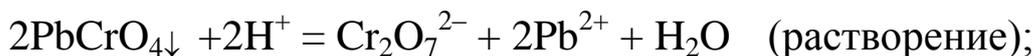
$$f_{\text{экв.}}(\text{NaCl}) = 1, \quad M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ г/моль.}$$

$$w(\text{NaCl}) = \frac{(0,1000 \cdot 25,00 - 0,0900 \cdot 5,80) \cdot 58,44}{1000} \cdot \frac{200}{20} \cdot \frac{100}{1,1622} = 99,46 \text{ \%}.$$

Пример 8.19. Из 25,00 мл раствора свинец осадили в виде PbCrO_4 , осадок отфильтровали, растворили в кислоте и добавили избыток KI . На титрование выделившегося иода израсходовали

31,50 мл 0,1010 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте количество свинца в растворе (г) и молярную концентрацию ионов свинца в исходном растворе.

Р е ш е н и е. В данном примере проведено определение ионов Pb^{2+} приемом титрования заместителя согласно реакциям :



По закону эквивалентов (см. также пример 8.8):

$$n(\text{Pb}^{2+}) = n(\text{CrO}_4^{2-}) = n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-});$$

$$2\text{Pb}^{2+} \equiv 2\text{CrO}_4^{2-} \equiv \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \equiv 3\text{I}_2 \equiv 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \equiv 6e;$$

$$f_{\text{экв}}(\text{Pb}^{2+}) = 1/3; \quad M(1/3 \text{Pb}^{2+}) = 1/3M(\text{Pb}^{2+}) = 207,2/3 = 69,07 \text{ г/моль}.$$

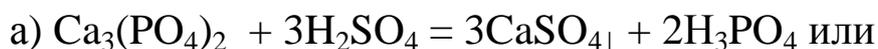
Для расчета содержания свинца при титровании по заместителю можно использовать формулу (см. табл. 8.3):

$$m(\text{Pb}^{2+}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 1/3 \cdot M(\text{Pb}^{2+})}{1000};$$

$$m(\text{Pb}^{2+}) = \frac{0,1010 \cdot 31,50 \cdot 69,07}{1000} = 0,2197 \text{ г};$$

$$c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{m(\text{Pb}^{2+}) \cdot 1000}{V \cdot M(\text{Pb}^{2+})} = \frac{0,2197 \cdot 1000}{25,00 \cdot 207,2} = 0,0424 \text{ моль/л}.$$

Пример 8.20.* При получении экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритной муки протекают следующие основные реакции:



От направления процесса зависит состав реакционной массы. Контроль процесса осуществляется методом кислотно-основного титрования.

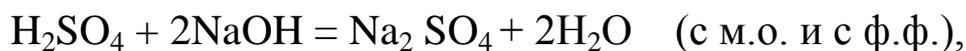
Для анализа взяли 5,00 мл фильтрата реакционной массы и разбавили в мерной колбе до 250,0 мл. На титрование аликвоты 25,00 мл с индикатором метиловым оранжевым (м.о.) израсходовано 20,10 мл раствора NaOH с $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4)$, равным 0,004901 г/мл. На титро-

вание такого же объема с фенолфталеином (ф.ф.) израсходовано 35,80 мл того же раствора NaOH. Интервал pH перехода окраски м.о. 3,1 – 4,4; ф.ф. 8,2 – 9,8.

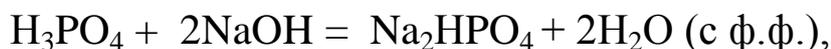
Установите, при избытке или недостатке H₂SO₄ проводился процесс, в результате которого получена указанная реакционная масса. Вычислите концентрации каждого из компонентов в реакционной массе (г/л).

Р е ш е н и е.

Возможные реакции титрования (см. разделы 8.5, 8.6):



поскольку $\text{pH}_{\text{TЭ1}} = 1/2(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 1/2(2,15 + 7,21) = 4,68$;



поскольку $\text{pH}_{\text{TЭ2}} = 1/2(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3}) = 1/2(7,21 + 12,3) = 9,76$;



Для случая а) $1/2V(\text{NaOH с ф.ф.}) < V(\text{NaOH с м.о.})$;

для случая б) $1/2V(\text{NaOH с ф.ф.}) > V(\text{NaOH с м.о.})$.

По данным анализа: $1/2V(\text{NaOH с ф.ф.}) = 35,80/2 = 17,9$ мл, что $< V(\text{NaOH с м.о.}) = 20,10$ мл, следовательно, реакционная масса содержит H₂SO₄ и H₃PO₄.

Найдем расход щелочи на 1 эквивалент H₃PO₄:

$$\Delta V_1(\text{NaOH}) = V(\text{NaOH с ф.ф.}) - V(\text{NaOH с м.о.}) = 35,8 - 20,1 = 15,7 \text{ мл.}$$

Найдем расход щелочи на 2 эквивалента H₂SO₄:

$$\Delta V_2(\text{NaOH}) = V(\text{NaOH с м.о.}) - \Delta V_1(\text{NaOH}) = 20,1 - 15,7 = 4,4 \text{ мл.}$$

$$\begin{aligned} \rho(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \Delta V_2(\text{NaOH}) \cdot 1000 \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{пробы}} \cdot V_n} = \\ &= \frac{0,004901 \cdot 4,40 \cdot 250 \cdot 1000}{5,00 \cdot 25,0} = 43,1 \text{ г/л;} \end{aligned}$$

$$\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{T((\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000 \cdot \Delta V_1((\text{NaOH}) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4))) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 1000}{M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{пробы}} \cdot V_n \cdot 1000};$$

$$\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0,004901 \cdot 15,7 \cdot 98,0 \cdot 250 \cdot 1000}{49,0 \cdot 5,00 \cdot 25,0} = 307,8 \text{ г/л.}$$

Задачи для самоконтроля

Во всех задачах перед проведением расчетов следует представить уравнения протекающих реакций, определить метод, прием и способ титрования.

▪ Сколько граммов H_3PO_4 содержится в растворе, если при титровании с метиловым оранжевым израсходовано 25,50 мл 0,2000 М раствора NaOH.

Ответ: 0,4998 г.

▪ Определить жесткость воды, если к 100 мл ее прибавили 25 мл 0,1110 н. раствора Na_2CO_3 и после фильтрования осадка избыток карбоната был оттитрован 15,20 мл HCl с титром 0,003645 г/мл (по метиловому оранжевому).

Ответ: $J = c(1/2(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})) = 12,55$ ммоль/л.

▪ Из 0,5320 г нитрата аммония приготовили 100,0 мл раствора. К 20,00 мл этого раствора добавили в избытке нейтральный раствор формалина, в результате реакции с которым выделилась азотная кислота в количестве, эквивалентном NH_4NO_3 . На титрование HNO_3 израсходовано 12,50 мл 0,1030 М раствора NaOH. Влажность нитрата аммония 2,4 %. Рассчитать массовую долю в сухом нитрате аммония: а) NH_4NO_3 ; б) азота.

Ответ: а) 99,2 %, б) 34,7 %.

▪ На титрование раствора, приготовленного растворением 0,7353 г сплава серебра в азотной кислоте, израсходовано 26,50 мл раствора роданида аммония, титр которого по азотнокислому серебру равен 0,008550 г/мл. Рассчитать массовую долю серебра в сплаве.

Ответ: 19,57 %.

▪ Исследуемый раствор хлорида никеля разбавлен в колбе до 250 мл. К 10,00 мл этого раствора прибавлено 15,00 мл 0,0100 М ЭДТА, избыток которого оттитрован 4,50 мл 0,0100 М сульфата магния. Сколько граммов никеля содержится в исследуемом растворе?

Ответ: 0,1550 г.

▪ * При анализе сухого растительного материала пробу 1,000 г подвергли окислительной минерализации. Полученную золу растворили в разбавленной кислоте и отфильтровали в мерную колбу вместимостью 200 мл. Аликвоту 50,0 мл после подкисления до pH 2 оттитровали, израсходовав 3,90 мл 0,0100 М BaCl_2 (в вводно-органической среде с индикатором нитхромазо). Другую аликвоту 50,0 мл, создав pH 11, оттитровали, израсходовав 2,15 мл 0,0100 М ЭДТА с мурексидом. Вычислить содержание серы и кальция в растительном материале (г/кг).

Ответ: 4,99 г/кг, 3,44 г/кг.

▪ Какую навеску силиката, с массовой долей Fe_2O_3 около 4%, следует взять для прямого комплексонометрического титрования железа (III), чтобы израсходовать около 20 мл 0,0200 М раствора трилона Б? *Ответ:* 0,8 г.

▪ К 25,00 мл раствора нитрата ртути (II) добавили избыток комплексоната магния. На титрование выделившихся ионов магния израсходовано 2,45 мл 0,05145 М раствора трилона Б. Вычислить нормальную концентрацию и титр раствора нитрата ртути (II).

Ответ: 0,0924 н.; 0,01500 г/мл.

▪ Для анализа отобрали 20,0 мл сточной воды, содержащей соединения железа, окислили их до железа (III) и осадили в виде гидроксида. Промытый осадок растворили в HCl и оттитровали, израсходовав 4,0 см³ 0,0505 М раствора ЭДТА. Вычислите массовую концентрацию (мг/л) железа в сточной воде.
Ответ: 571 мг/л.

▪ Навеску пиролюзита массой 0,2060 г обработали концентрированной соляной кислотой. Хлор, который образовался в результате реакции, поглотили раствором иодида калия. Выделившийся иод оттитровали 0,05200 н. раствором тиосульфата натрия, затратив 42,52 мл. Определить массовую долю MnO₂ в руде.
Ответ: 46,60 %.

▪ *Растворы (а – в) могут содержать HCl, H₃PO₄, NaH₂PO₄ (один из компонентов или в разумном сочетании). Укажите вещества и их концентрацию в растворе (мг/мл), если на титрование 2-х отдельных аликвот (по 25,00 мл) этого раствора 0,1200 М раствором NaOH с индикаторами бромкрезоловым зеленым и тимолфталейном (табл. 8.12) средний объем NaOH составил, соответственно: а) 13,12 мл и 35,19 мл; б) 18,72 мл и 23,60 мл; в) 13,33 мл и 26,65 мл.

Ответ: а) H₃PO₄ (6,17), NaH₂PO₄ (5,16); б) HCl (2,42), H₃PO₄ (2,30); в) H₃PO₄ (6,27).

▪ * Выполните все условия и задания примера 8.20, но при измененных данных анализа: «На титрование аликвоты 25,00 мл с м.о. израсходовали 14,40 мл раствора NaOH с $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004901$ г/мл. На титрование аликвоты 25,00 мл с ф.ф. израсходовали 32,80 мл того же раствора NaOH».

Ответ: H₃PO₄, 282 г/л; Ca(H₂PO₄)₂, 93,6 г/л.

8.5. Построение кривых титрования

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации титруемого вещества A , титранта B , продуктов реакции и соответственно свойства раствора. Свойствами, связанными с концентрацией A , являются равновесный потенциал E в окислительно-восстановительном титровании, величина рН – в кислотно-основном, рМ – в осадительном и комплексометрии. Ход реакции титрования можно изобразить графической моделью или кривой титрования.

Кривой титрования называют график зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта реакции от состава раствора в процессе титрования (например от объема титранта $V(B)$ или степени оттитрованности f). По оси ординат в химических методах титриметрии, как правило, откладывают логарифм концентрации или логарифмически связанную с ней величину (например E). В таком случае получаются *полулогарифмические (монологарифмические) кривые* титрования.

Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования.

При расчете кривых титрования прибегают к некоторым допущениям, не оказывающим заметного влияния на конечный результат. К таким допущениям относится:

1) пренебрежение изменением объема раствора в ходе титрования (более справедливо при использовании титранта В с более высокой концентрацией, чем А);

2) пренебрежение малыми концентрациями выводимых из сферы реакции ионов при образовании прочных продуктов (вода, осадки, комплексы). Погрешность при этом пренебрежении тем меньше, чем выше константы равновесия реакции титрования, т. е. когда $K > 10^7$.

Если принимаемые допущения несправедливы, происходит нарушение плавного хода кривой титрования. Тогда следует пользоваться более точными формулами расчета равновесий в соответствии с рекомендациями, приведенными в главах 3 – 6. См. также примеры 3.2, 3.4, 8.22.

Пусть исходное количество А: $n_0(A) = c_0(f_{\text{экв.}}(A)A) \cdot V(A)$.

Согласно закону эквивалентов (8.1), в каждый момент титрования справедливо соотношение:

$$n(A) = n(B) \quad \text{или} \quad c(f_{\text{экв.}}(B)B) \cdot V(B) = c(f_{\text{экв.}}(A)A) \cdot V(A).$$

В ТЭ: $n_{\text{ТЭ}}(B) = n_0(A)$ или $c(f_{\text{экв.}}(B)B) \cdot V_{\text{ТЭ}}(B) = c_0(f_{\text{экв.}}(A)A) \cdot V(A)$;

$$V_{\text{ТЭ}}(B) = \frac{c_0(f_{\text{экв.}}(A)A) \cdot V(A)}{c(f_{\text{экв.}}(B)B)}. \quad (8.14)$$

Отношение количества оттитрованного в данный момент вещества А к исходному количеству А называют степенью оттитрованности f :

$$f = \frac{n(B)}{n_0(A)} = \frac{c(f_{\text{экв.}}(B)B) \cdot V(B)}{c_0(f_{\text{экв.}}(A)A) \cdot V(A)} = \frac{c(f_{\text{экв.}}(B)B) \cdot V(B)}{c(f_{\text{экв.}}(B)B) \cdot V_{\text{ТЭ}}(B)} = \frac{V(B)}{V_{\text{ТЭ}}(B)}. \quad (8.15)$$

При равных концентрациях А и В справедливо: $f = V(B)/V(A)$.

Степень оттитрованности может быть выражена в %. Очевидно, что до ТЭ $f < 1$ или $f < 100$ %, после ТЭ $f > 1$ или $f > 100$ %, в ТЭ $f = 1$ или $f = 100$ %.

При построении кривых титрования задаются молярными концентрациями эквивалентов $c(f_{\text{экв.}}(A)A)$ и $c(f_{\text{экв.}}(B)B)$ и начальным объемом раствора определяемого вещества ($V(A)$). Затем по закону эквивалентов рассчитывают $V(B)$ в ТЭ. Принимают его за 100% и рассчитывают объемы $V(B)$ в промежуточных точках, соответствующих, например: 10 %; 50 %; 90 %; 99 %; 99,9 %; 101,1 %; 101 % и 110 % добавленного титранта или задаются f (см. табл. 8.4 – 8.12). Такой выбор значений объемов обусловлен плавным изменением кривой вдали от ТЭ и резким вблизи (рис. 8.1 – 8.3). Резкое изменение рассчитываемого параметра (рН, рМ или E) вблизи ТЭ называется скачком титрования и связано с крутизной кривой. Границы скачка расширяются при снижении требований к точности титрования.

В кислотно-основном титровании рассчитываемым параметром состава раствора является рН, осадительном и комплексонометрическом – рМ, окислительно-восстановительном – равновесный потенциал E .

Для реакции титрования: $A + B = \text{продукты}$

целесообразно рассчитывать параметр состава раствора до ТЭ по концентрации титруемого раствора вещества A и, если необходимо, продукта его превращения, пренебрегая концентрацией B . После ТЭ – по избытку добавленного титранта B , пренебрегая концентрацией A .

В ТЭ в растворе преобладают продукты реакции. Концентрации A и B малы и расчет параметра системы, связанного с концентрацией A , проводится через константу соответствующего равновесия: в кислотно-основном через K_w и K_a или K_b ; в осадительном – через K_s ; в комплексонометрическом – через константу устойчивости комплексного соединения β ; в окислительно-восстановительном – через соответствующие значения E^0 редокс-пар A и B (см. табл. 8.4-8.11).

Величина скачка титрования определяется константой равновесия, концентрацией реагирующих веществ, температурой, природой титруемого вещества и титранта, наличием посторонних веществ и др. При правильном выборе индикатора для визуального обнаружения ТЭ интервал перехода его окраски должен полностью или частично укладываться в пределы скачка титрования (рис. 8.1).

При несовпадении pT индикатора (или среднего значения интервала перехода индикатора) с точкой эквивалентности (ТЭ) титрование заканчивается при так называемой конечной точке титрования – КТТ. Это является причиной индикаторных ошибок. Пояснения к расчету индикаторных ошибок титрования и необходимые формулы приведены в разделе 8.6.

Расчетные формулы в табл. 8.6 и других даны без вывода и предполагают усвоение теоретических разделов и расчетов химических равновесий, в том числе, приведенных в разделах 2 – 6 глав. С выводами сделан расчет кривой титрования многоосновного основания Na_2CO_3 (пример 8.22).

8.5.1. Расчет кривых кислотно-основного титрования

Метод кислотно-основного титрования основан на реакции нейтрализации. Он позволяет определять содержание кислот или оснований в растворе, причем роль таких кислот и оснований могут играть гидролизующиеся соли и амфолиты (см. табл. 3.1, 8.4). Основными рабочими растворами в методе нейтрализации являются растворы сильных кислот (соляной, серной и др.) и щелочей. При визуальном титровании применяют различные кислотно-основные индикаторы, примеры которых приведены в табл. 8.12. В инструментальных методах точку эквивалентности определяют по кривой титрования, полученной экспериментально с помощью индикаторного электрода, потенциал которого является функцией pH .

Пример 8.21. Рассмотрим построение кривых титрования 0,20 М рабочим раствором NaOH 50 мл 0,10 М растворов кислот: сильной – HCl , слабой – CH_3COOH и слабой катионокислоты – катиона солянокислого анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$. Для этих протолитов $f_{\text{экв.}}=1$.

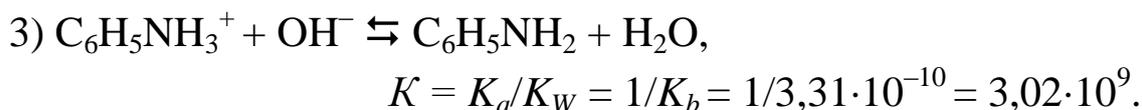
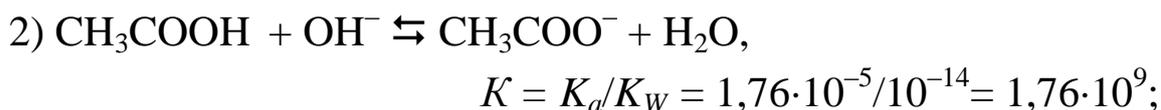
Согласно формулам (8.14) и (8.15), в этих случаях $V(\text{NaOH})$ в ТЭ составляет:

$$V_{TЭ}(\text{NaOH}) = \frac{c_o(A) \cdot V(A)}{c(\text{NaOH})} = \frac{0,1 \cdot 50}{0,2} = 25 \text{ мл},$$

что соответствует $f = 100 \%$. Промежуточные значения и другие расчетные данные для построения кривых титрования представлены в табл. 8.4 – 8.6.

Для качественной и количественной оценки состава раствора в ходе титрования следует вспомнить расчеты протолитических равновесий, приведенные в разделах глав 2 и 3. Справочные значения K_a и K_b приведены в табл. 2 и 3 приложения.

При титровании протекают следующие протолитические реакции:



Из рассмотрения химических равновесий реакций титрования следует:

– в случае 1) в ТЭ среда нейтральная ($\text{pH} = 7$);

– в случаях 2) и 3) в ТЭ среда щелочная ($\text{pH} > 7$); причина этого – присутствие в растворе в ТЭ слабых оснований CH_3COO^- (2) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (3);

– K_b для CH_3COO^- ($K_b = K_W/K_a = 5,68 \cdot 10^{-10}$) близка к K_b для $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, поэтому ход кривых для случаев 2) и 3) тождественен (рис. 8.1).

Как видно из рис. 8.1, при титровании сильной кислоты кривая (1) симметрична относительно линии нейтральности. Благодаря большей величине скачка для кривой 1 можно использовать достаточно широкий круг индикаторов. Для кривых 2 и 3, например метиловый оранжевый непригоден.

Таким образом, величина скачка на кривой кислотно-основного титрования зависит от природы (силы) титруемых протолитов. С уменьшением K_a возрастает pH раствора в ТЭ. Если величина скачка становится меньше интервала перехода индикатора ($\text{p}K_{\text{инд.}} \pm 1$), то визуальное титрование становится невозможным.

При построении кривых титрования оснований кислотой используют ту же схему подхода к расчетам, рассматривая изменение состава раствора при титровании и подбирая формулы для расчета $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+]$ и pH .

Таблица 8.4

Данные для расчета и построения кривой титрования 0,10 М раствора HCl 0,20 М раствором NaOH

	V(NaOH)		Состав раствора, %		pH-определяющие компоненты	Расчетные формулы для [H ⁺]	pH
	мл	f, %	HCl	NaOH			
до т.э.	0	0	100	-	HCl	$[H^+] = c(\text{HCl}) =$ $= c_0(\text{HCl}) \cdot \left(\frac{100 - f}{100} \right)$	1,0
	12,50	50	50	-			1,3
	22,50	90	10	-			2,0
	24,75	99	1	-			3,0
	24,90	99,6	0,4	-			3,4
т.э.	25,00	100	-	-	H ₂ O	$[H^+] = \sqrt{K_w}$	7,0
после т.э.	25,10	100,4	-	0,4	NaOH	$[OH^-] = c(\text{NaOH})$ $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} =$ $= \frac{K_w \cdot 100}{c_0(\text{NaOH}) \cdot (f - 100)}$	10,9
	25,25	101	-	1			11,3
	27,50	110	-	10			12,3

Таблица 8.5

Данные для расчета и построения кривой титрования 0,10 М раствора слабой кислоты CH₃COOH 0,20 М раствором NaOH

	V(NaOH)		Состав раствора, %		pH-определяющие компоненты	Расчетные формулы для [H ⁺]	pH
	мл	f, %	CH ₃ COOH	NaOH			
до т.э.	0	0	100	-	CH ₃ COOH	$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_0(\text{CH}_3\text{COOH})}$	2,9
	12,50	50	50	-	CH ₃ COOH + CH ₃ COO ⁻ (буфер)	$[H^+] = K_a \cdot \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})} =$ $= K_a \cdot \frac{(100 - f)}{f}$	4,8
	22,50	90	10	-			5,7
	24,75	99	1	-			6,7
	24,90	99,6	0,4	-			7,2
т.э.	25,00	100	-	-	H ₂ O, CH ₃ COO ⁻	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}}$	8,9
после т.э.	25,10	100,4	-	0,4	NaOH		10,9
	25,25	101	-	1			11,3
	27,50	110	-	10			12,3

Таблица 8.6

Данные для расчета и построения кривой титрования 0,10 М раствора $C_6H_5NH_3Cl$ 0,20 М раствором $NaOH$

	V(NaOH)		Состав раствора, %		рН-определяющие компоненты	Расчетные формулы для $[H^+]$	рН
	мл	f, %	$C_6H_5NH_3Cl$	NaOH			
ДО Т.Э.	0	0	100	-	$C_6H_5NH_3^+$	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot c_0(C_6H_5NH_3Cl)}$	2,8
	12,50	50	50	-	$C_6H_5NH_3^+$ + $C_6H_5NH_2$	$[H^+] = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{c(C_6H_5NH_3Cl)}{c(C_6H_5NH_2)} = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{(100-f)}{f}$	4,6
	22,50	90	10	-			5,6
	24,75	99	1	-			6,6
	24,90	99,6	0,4	-			7,0
Т.Э.	25,00	100	-	-	$H_2O,$ $C_6H_5NH_2$	$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b \cdot c(C_6H_5NH_2)}}$	8,8
ПОСЛЕ Т.Э.	25,10	100,4	-	0,4	NaOH	$[OH^-] = c(NaOH)$	10,9
	25,25	101	-	1		$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w \cdot 100}{c(NaOH)(f-100)}$	11,3
	27,50	110	-	10		12,3	

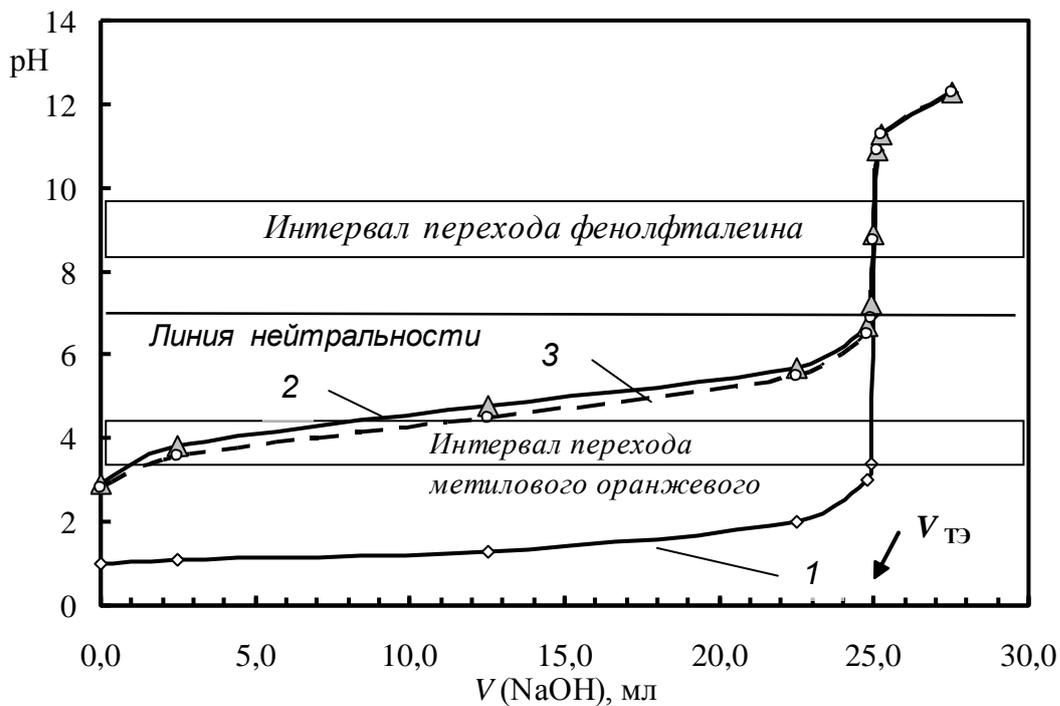


Рис. 8.1. Кривые кислотно-основного титрования:
1 - HCl ; 2 - CH_3COOH ; 3 - $C_6H_5NH_2Cl$.

Для определения очень слабых кислот и оснований ($K < 10^{-7}$) в титриметрии используется ряд приемов, описанных в рекомендованной учебной литературе: обратное титрование, прием замещения, усиление кислотных свойств за счет комплексообразования или перехода к неводным и смешанным растворителям, определение ТЭ инструментальными методами и др. В случае многоосновных кислот (оснований), смесей кислот (оснований) возможно их ступенчатое титрование (примеры 8.22, 8.23) с выраженными скачками титрования, если константы кислотности (основности) или константы соответствующих реакций титрования отличаются не менее, чем в 10^4 раз.

Пример 8.22.* Построить кривую титрования 100 мл 0,10 М раствора Na_2CO_3 0,10 М рабочим раствором HCl , считая относительную погрешность титрования (погрешность измерения объема) $\pm 1\%$ и пренебрегая изменением ионной силы раствора. (Следует заметить, что подобная постановка задачи представляет интерес в основном для приобретения навыков расчета более сложных случаев протолитических взаимодействий.)

Решение.

1. Проведем некоторые предварительные рассуждения и расчеты. При титровании слабого основания CO_3^{2-} сильной кислотой могут протекать последовательно две реакции с соответствующими константами:

1) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$, $K_1 = [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] = 1/K_{a2} = (4,8 \cdot 10^{-11})^{-1} = 2,1 \cdot 10^{10}$;

2) $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$, $K_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] = 1/K_{a1} = (4,5 \cdot 10^{-7})^{-1} = 2,2 \cdot 10^6$.

Значения констант равновесия показывают, что реакции 1) и 2) протекают практически количественно, а их отношение ($K_1/K_2 = 2,1 \cdot 10^{10}/2,2 \cdot 10^6$), равное 10^4 (отличаются на 4 порядка), свидетельствует о возможности ступенчатого титрования CO_3^{2-} с двумя выраженными скачками.

Расчет кривой до 1-ой ТЭ соответствует построению кривой титрования слабого одноосновного основания, т. к. при этом титруется один эквивалент слабого двухосновного основания CO_3^{2-} с константой основности $K_{b1}(\text{CO}_3^{2-})$:

$$K_{b1}(\text{CO}_3^{2-}) = K_w/K_{a2} = 10^{-14}/4,8 \cdot 10^{-11} = 2,1 \cdot 10^{-4}.$$

Далее титруется продукт реакции 1) – амфолит HCO_3^- , для которого величина константы основности составляет:

$$K_b(\text{HCO}_3^-) = K_{b2}(\text{CO}_3^{2-}) = K_w/K_{a1} = 10^{-14}/4,5 \cdot 10^{-7} = 2,2 \cdot 10^{-8},$$

что превышает величину константы кислотности HCO_3^- :

$$(K_a(\text{HCO}_3^-) = K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}).$$

В начальный момент титрования HCO_3^- , соответствующий 1-ой ТЭ при титровании Na_2CO_3 , концентрация HCO_3^- вдвое меньше начальной концентрации CO_3^{2-} вследствие двукратного увеличения объема:

$$c_0(\text{HCO}_3^-) = c_0(\text{CO}_3^{2-}) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3) / (V(\text{Na}_2\text{CO}_3) + V(\text{HCl})_{\text{ТЭ1}}),$$

$$c_0(\text{HCO}_3^-) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{ТЭ1}} / (V(\text{Na}_2\text{CO}_3) + V(\text{HCl})_{\text{ТЭ1}}).$$

С учетом предварительных рассуждений, формул (8.14), (8.15), а также условий примера 8.21, для построения кривой титрования Na_2CO_3 , зададим значения степени оттитрованности f и соответствующих объемов HCl в точках кривой: $V(\text{HCl})$ – общий добавленный объем титранта к 100 мл раствора Na_2CO_3 ; $V_{\text{раствора}}$ – общий объем титруемого раствора ($V(\text{Na}_2\text{CO}_3) + V(\text{HCl})$) (табл. 8.7). В последнюю строку таблицы внесены результаты проведенных ниже расчетов для построения кривой титрования (в скобках приведены для сравнения значения pH в указанных точках при приближенных расчетах).

2. Проведем вычисления pH в соответствующих точках, внося результаты в нижнюю строку табл. 8.7 и представляя в виде кривой на рис.8.2.

В первой точке $f = 0$, $V(\text{HCl}) = 0$.

Среда раствора определяется концентрацией слабого анионооснования CO_3^{2-} :
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, $K_{bl}(\text{CO}_3^{2-}) = 2,1 \cdot 10^{-4}$ (см. выше).

Соотношение $c_0(\text{CO}_3^{2-})/K_{bl}(\text{CO}_3^{2-}) \gg 400$, поэтому расчет проводим по приближенной формуле (табл. 3.1), преобразовав ее для расчета pH :

$$\text{pH} = \text{p}K_w - 1/2\text{p}K_{bl} + 1/2\lg c_0(\text{CO}_3^{2-}) = 14 - 3,68/2 - 1/2 = 11,66.$$

Таблица 8.7

Данные для построения кривой титрования 100 мл 0,10 М Na_2CO_3 0,10 М рабочим раствором HCl (с учетом разбавления)

		До 1-ой ТЭ			1-ая ТЭ	До 2-ой ТЭ					2-ая ТЭ	После 2-ой ТЭ	
$V(\text{HCl})$, мл	0	50,0	90,0	99,0	100	101	110	150	190	199	200	201	210
f	0	0,50	0,90	0,99	1,00	1,01	1,10	1,50	1,90	1,99	2,00	2,01	2,10
$V_{\text{раствора}}$, мл	100	150	190	199	200	201	210	250	290	299	300	301	310
pH	11,66	10,32	9,37	8,54 (8,32)	8,33	8,13 (8,35)	7,30	6,35	5,40	4,41 (4,35)	3,91	3,49	2,49

До 1-ой ТЭ титрование проводится по реакции 1). При этом в растворе образуется кислотно-основная сопряженная пара $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, в достаточно широком диапазоне концентраций обладающая буферным действием.

Расчет pH при $V(\text{HCl})$ 50 и 90 мл можно провести, используя формулу (3.11):

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} - \lg(c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{CO}_3^{2-})),$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} - \lg\{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / (c_0(\text{CO}_3^{2-}) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}))\},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} - \lg f / (1 - f).$$

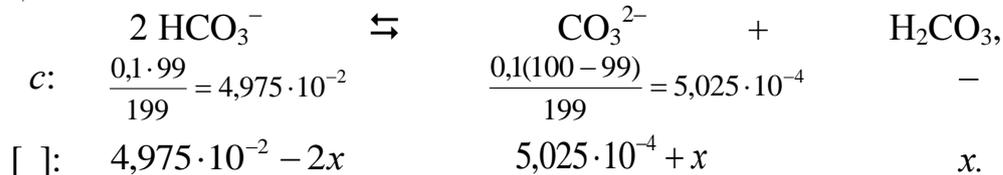
Подставляя в уравнения справочные и подготовленные данные, получаем значения рН для соответствующего участка кривой титрования. Например при $V(\text{HCl}) = 90,0$ мл ($f = 0,90$):

$$\text{pH} = 10,32 - \lg(0,9 / (1 - 0,9)) = 9,37.$$

Вблизи ТЭ при $c(\text{HCO}_3^-) \gg c(\text{CO}_3^{2-})$, в частности, при $f = 0,99$, расчет по приближенной формуле для буферного раствора приводит к значению рН 8,32, в результате чего нарушается ход кривой. В таких точках следует проводить расчеты через равновесные концентрации, которые можно вычислить с учетом совокупности равновесий и соответствующих констант:

1. $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, $K_1 = K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$.
2. $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, $K_2 = K_w / K_{a1} = 10^{-14} / 4,5 \cdot 10^{-7} = 2,2 \cdot 10^{-8}$.
3. $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, $K_3 = 1 / K_w = 10^{14}$.

Общая константа $K_{1,2,3} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 4,8 \cdot 10^{-11} / 4,5 \cdot 10^{-7} = 1,07 \cdot 10^{-4}$ характеризует суммарное уравнение с исходными (c) и равновесными ($[]$) концентрациями частиц:



Подставляя значения равновесных концентраций в выражение для $K_{1,2,3}$, получаем уравнение:

$$K_{1,2,3} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{(5,025 \cdot 10^{-4} + x) \cdot x}{(4,975 \cdot 10^{-2} - 2x)^2} = 1,07 \cdot 10^{-4},$$

решение которого приводит к значению $x = 3,155 \cdot 10^{-4}$. Вычисляем равновесные концентрации компонентов кислотно-основных сопряженных пар и, подставляя в соответствующие уравнения, получаем значение рН:

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_2\text{CO}_3] = x &= 3,155 \cdot 10^{-4}; & [\text{HCO}_3^-] &= 4,975 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 3,155 \cdot 10^{-4} = 4,91 \cdot 10^{-2}; \\
 [\text{CO}_3^{2-}] &= 3,155 \cdot 10^{-4} + 5,025 \cdot 10^{-4} = 8,18 \cdot 10^{-4};
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= \text{p}K_{a2} - \lg([\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_3^{2-}]) = 10,32 - \lg(4,91 \cdot 10^{-2} / 8,18 \cdot 10^{-4}) = 8,54; \\
 (\text{или } \text{pH} &= \text{p}K_{a1} - \lg([\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{HCO}_3^-]) = 6,35 - \lg(3,155 \cdot 10^{-4} / 4,91 \cdot 10^{-2}) = 8,54).
 \end{aligned}$$

В 1-ой ТЭ $f = 1$, рН создается амфолитом HCO_3^- – уравнение (3.8), из которого получаем выражение для рН:

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 1/2(6,35 + 10,32) = 8,335 = 8,33.$$

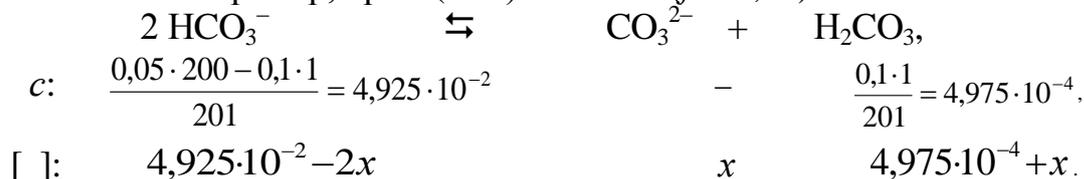
После 1-ой ТЭ и до 2-ой ТЭ по реакции 2) начинается титрование HCO_3^- , причем в 1-ой ТЭ $c_0(\text{HCO}_3^-) = 1/2 c_0(\text{CO}_3^{2-}) = 0,050$ моль/л.

При соизмеримых количествах HCO_3^- и H_2CO_3 в образующемся буферном растворе, например в интервале $V(\text{HCl})$ от 110 до 190 мл, расчет рН можно проводить по приближенной формуле для буферного раствора, т. е. через $c(\text{HCO}_3^-)$ и $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ или через степень оттитрованности f . Например, при $V(\text{HCl}) = 110$ мл и $f = 1,10$, получаем:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} - \lg(c(\text{H}_2\text{CO}_3) / c(\text{HCO}_3^-));$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} - \lg\{(c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{TЭ1}}) / (c_0(\text{CO}_3^{2-}) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) + c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{TЭ1}})\} = 6,35 - \lg((f-1)/(2-f)) = 7,30.$$

При большом избытке той или иной формы (вблизи ТЭ) расчет pH следует проводить через $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, вычисляя их подобно тому, как это было показано выше. Например, при $V(\text{HCl}) = 101$ мл ($f = 1,01$):



Подставляя значения равновесных концентраций в выражение для $K_{1,2,3}$, получаем уравнение, решение которого приводит к значению $x = 3,12 \cdot 10^{-4}$.

$$K_{1,2,3} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{x \cdot (4,975 \cdot 10^{-4} + x)}{(4,925 \cdot 10^{-2} - 2x)^2} = 1,07 \cdot 10^{-4},$$

тогда $[\text{CO}_3^{2-}] = x = 3,12 \cdot 10^{-4}$; $[\text{HCO}_3^-] = 4,925 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 3,12 \cdot 10^{-4} = 4,863 \cdot 10^{-2}$;
 $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,975 \cdot 10^{-4} + 3,12 \cdot 10^{-4} = 8,095 \cdot 10^{-4}$;

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} - \lg([\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-]) = 6,35 - \lg(8,095 \cdot 10^{-4}/4,863 \cdot 10^{-2}) = 8,13.$$

Вблизи 2-ой ТЭ, в начале второго скачка на кривой титрования, в частности при $V(\text{HCl}) = 199$ мл, когда мала $[\text{HCO}_3^-]$, можно провести расчет $[\text{H}^+]$ по формуле (3.10), считая $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$:

$$[\text{H}^+] = K_{a1} \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) - [\text{H}^+]}{c(\text{HCO}_3^-) + [\text{H}^+]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{0,1 \cdot 99/299 - [\text{H}^+]}{0,1 \cdot 1/299 + [\text{H}^+]} = 3,86 \cdot 10^{-5}; \quad \text{pH} = 4,41.$$

Во 2-ой ТЭ $f=2$, pH создается слабой двухосновной кислотой H_2CO_3 , концентрация которой втрое меньше $c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$:

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,1 \cdot 100/300 = 3,33 \cdot 10^{-2}.$$

При концентрации H_2CO_3 , превышающей растворимость CO_2 , равную при комнатной температуре $4,5 \cdot 10^{-2}$, при расчете pH следует использовать величину молярной растворимости CO_2 .

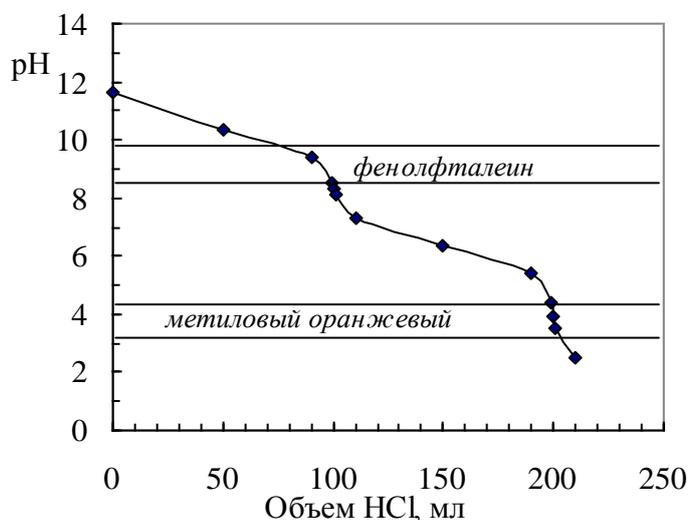


Рис. 8.2. Кривая титрования 0,10 М раствора Na_2CO_3 0,10 М раствором HCl

Различие K_{a1} , K_{a2} и соотношение $c(\text{H}_2\text{CO}_3)/K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \gg 400$ позволяют провести расчет pH по приближенному уравнению (табл. 3.1):

$$\text{pH} = 1/2\text{p}K_{a1} - 1/2\lg c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 1/2(6,35 - \lg 3,33 \cdot 10^{-2}) = 3,91.$$

После 2-ой ТЭ pH раствора определяется избыточной концентрацией сильной кислоты, подавляющей диссоциацию слабой угольной кислоты.

Например при $V(\text{HCl}) = 201$ мл ($f = 2,01$):

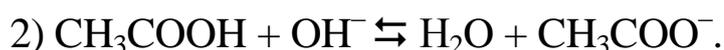
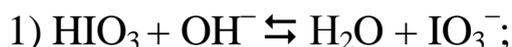
$$[\text{H}^+] = c(\text{HCl}) \cdot (V(\text{HCl}) - V(\text{HCl})_{\text{ТЭ2}}) / V_{\text{раствора}} = 0,1 \cdot (201 - 200) / 301 = 3,23 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{pH} = 3,49.$$

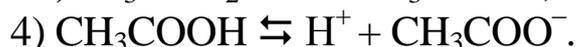
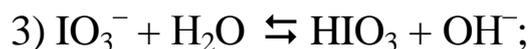
Как видно из рис. 8.2, кривая титрования Na_2CO_3 имеет два скачка. Однако первый из них, при протекании реакции 1, имеет меньшую крутизну и величину. Интервал перехода фенолфталеина выходит за границы скачка. Поэтому титрование Na_2CO_3 по второму скачку с индикатором метиловым оранжевым по реакции: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ будет иметь более высокую точность.

Пример 8.23. Оцените значения pH в точках эквивалентности, границы второго скачка (погрешность определения объема считать $\pm 1,0$ %) при титровании смеси кислот: 0,10 М HIO_3 и 0,10 М CH_3COOH 0,10 М раствором NaOH , а также точность определения первого иона водорода при его титровании до точки эквивалентности.

Решение. В данной смеси присутствуют кислоты разной силы ($\text{p}K_a(\text{HIO}_3) = 0,77$; $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$), каждая из которых может быть независимо оттитрована щелочью, и последовательно – из смеси, поскольку константы кислотности отличаются на 4 порядка. Первой реагирует с NaOH более сильная кислота HIO_3 :



В 1-ой ТЭ pH раствора можно оценить, учитывая проявление свойств анионооснования ионом IO_3^- (гидролиз) и диссоциацию CH_3COOH , т.е. провести расчет по приближенной формуле для амфолита, в котором основная и кислотная функции распределены на две частицы.



$$\text{pH}_{\text{ТЭ1}} = 1/2(\text{p}K_a(\text{HIO}_3) + \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH})) = (0,77 + 4,76)/2 = 2,765 \approx 2,8.$$

Точность титрования первого иона водорода (от HIO_3) можно охарактеризовать, выразив из $K_a(\text{HIO}_3)$ отношение оттитрованной части к неоттитрованной, а затем к общей для данной кислоты:

$[\text{IO}_3^-]/[\text{HIO}_3] = K_a / [\text{H}^+] = 1,7 \cdot 10^{-1} / 10^{-2,765} = 1,7 \cdot 10^{-1} / 1,718 \cdot 10^{-3} = 98,95/1$.
Точность титрования составляет: $98,95 \cdot 100 / (1 + 98,95) = 99 \%$.

Вторая ТЭ ($f = 2$) и границы второго скачка рассчитываются подобно приведенным в примере 8.22 (табл. 8.7), при этом не учитывается вклад гидролиза IO_3^- в рН среды и разбавление раствора. *Нижняя граница второго скачка* титрования соответствует $f = 1,99$. При этом среду раствора можно оценить по буферной смеси, состоящей на 99 % из сопряженного основания CH_3COO^- и на 1% – из CH_3COOH :

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) - \lg((2 - f)/(f - 1)) = 4,76 - \lg(2 - 1,99)/(1,99 - 1) = 6,76;$$

$$\text{pH}_{\text{ТЭ}2} = 7 + 1/2\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + 1/2\lg c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 8,88.$$

Верхняя граница второго скачка титрования определяется избыточной концентрацией NaOH при $f = 2,01$:

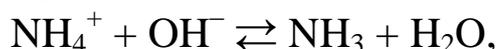
$$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg(c(\text{NaOH}) (f - 2)) = 14 - \lg(0,1 (2,01 - 2)) = 11.$$

Таким образом, границы второго скачка находятся в пределах рН 6,8 – 11.

Пример 8.24*. Рассмотрите возможность титрования 0,20 М раствора соли аммония 0,20 М растворами: а) NaOH в воде; б) этилата натрия в безводном этаноле, считая константу автопротолиза этанола $K_{SH} = 8,0 \cdot 10^{-20}$, константу ионизации NH_3 в этаноле – $8,0 \cdot 10^{-10}$.

Рассчитайте долю неоттитрованного NH_4^+ (%) при титровании до точки эквивалентности в случаях а) и б). Какие условия являются более приемлемыми? Вычислите рН в точках эквивалентности для а) и б).

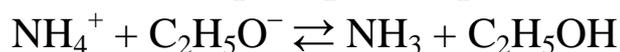
Решение. Титрование в воде идет по реакции:



константа равновесия которой:

$$K_p = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_w} = 1/K_b = 1/(1,76 \cdot 10^{-5}) = 5,7 \cdot 10^4.$$

При титровании в этаноле (см. пример 3.7) протекает реакция:



с константой равновесия:

$$K_p = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} = \frac{K_a^{\text{эм.}}}{K_{SH}^{\text{эм.}}} = 1/K_b^{\text{эм.}} = 1/(8 \cdot 10^{-10}) = 1,25 \cdot 10^9$$

В точке эквивалентности в обоих случаях $(\text{NH}_3) = 1/2c(\text{NH}_4^+) = 0,10$ моль/л.

Концентрации титруемой катионокислоты в точках эквивалентности можно вычислить через K_p . При титровании в воде согласно уравнениям реакций титрования:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]; \quad [\text{NH}_3] = 0,1 - [\text{NH}_4^+] \approx 0,10 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4^+] = \sqrt{\frac{[\text{NH}_3]}{K_p}} \approx \sqrt{\frac{0,10}{5,7 \cdot 10^4}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Доля неоттитрованного иона x вычисляется из отношения:

$$x(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_4^+]}{c(\text{NH}_3)} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ или } 1,3\%.$$

При титровании в этаноле: $[\text{NH}_4^+] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$;

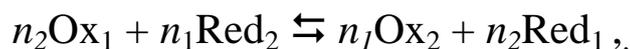
$$[\text{NH}_4^+] = \sqrt{\frac{0,10}{1,25 \cdot 10^9}} = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}; \quad x(\text{NH}_4^+) = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ или } \approx 0,01\%.$$

Таким образом, при неводном титровании в этаноле доля неоттитрованного иона NH_4^+ значительно меньше (вследствие меньшей обратимости реакции).

В точках эквивалентности среда определяется константой основности и концентрацией слабого основания. С учетом приведенных выше соотношений проще провести расчеты по формулам: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg[\text{NH}_4^+]) = 14 + \lg(1,3 \cdot 10^{-3}) = 14 - 2,9 = \mathbf{11,1}$ – в воде; в этаноле: $\text{pH} = -\lg[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] = \text{p}K_{\text{SH}} + \lg[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = 19,1 + \lg(8,9 \cdot 10^{-6}) = \mathbf{14,0}$.

8.5.2. Расчет кривых окислительно-восстановительного титрования

Классификация методов окислительно-восстановительного титрования (редоксиметрии) приведена в табл. 8.3. Методы редоксиметрии основаны на изменении потенциала окислительно-восстановительной системы в ходе титрования вследствие изменения концентрации окисленной и восстановленной форм реагирующих веществ. Полнота протекания реакции зависит от разности стандартных (или формальных) потенциалов окислительно-восстановительных пар. Для реакции в общем виде:



$$\lg K = \lg \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1} \cdot [\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} \cdot [\text{Red}_2]^{n_1}} = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n}{0,059},$$

где $n = n_1 \cdot n_2$ - количество электронов, участвующих в реакции.

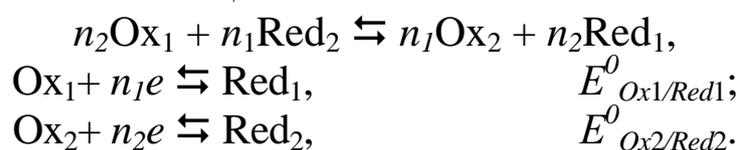
Например, при $n_1 = n_2 = n$ необходима K не менее 10^8 (для превращения исходных веществ в продукты реакции на 99,99 %), а $\lg K$ не менее 8. Следовательно:

$$(E_1^0 - E_2^0)n/0,059 \geq 8; \quad (E_1^0 - E_2^0)n \geq 0,472.$$

$$\text{Тогда при } n_1 = n_2 = n = 1 \quad (E_1^0 - E_2^0) \geq 0,472 \text{ В};$$

$$\text{при } n_1 = n_2 = n = 2 \quad (E_1^0 - E_2^0) \geq 0,236 \text{ В и т. д.}$$

Величина изменяющегося в ходе титрования равновесного потенциала определяется значениями стандартных потенциалов редокс-пар титранта B и определяемого вещества A , а также концентрациями реагентов. Для построения кривых титрования необходимо записать уравнения полуреакций для титранта и определяемого вещества и найти в справочнике или табл. 5 приложения соответствующие им значения стандартных потенциалов E^0 .



Для построения кривой титрования в координатах $E - V(B)$ (рис. 8.3) расчет E в ходе титрования проводят по уравнению Нернста, связанному с концентрациями компонентов окислительно-восстановительных пар (см. главу 5).

В случаях, когда в полуреакциях участвуют ионы H^+ или OH^- , определяющие среду раствора, E и $E_{\text{TЭ}}$ зависят от $[\text{H}^+]$ (сравните табл. 8.8 и табл. 8.9). При расчетах допускается, что pH практически не меняется в ходе титрования. При этом до ТЭ удобно пользоваться полуреакциями с участием титруемого вещества A , после ТЭ – с участием титранта B .

Если титруемое вещество (с индексом 1) – восстановитель, то до ТЭ:

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{f}{100 - f};$$

$$\text{после ТЭ: } E = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{f - 100}{100}.$$

Если титруемое вещество окислитель, то до ТЭ:

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{100 - f}{f}; \quad \text{после ТЭ: } E = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{100}{f - 100}.$$

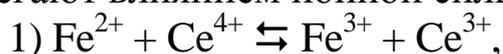
В области ТЭ устанавливается смешанный потенциал, который для простых редокс-реакций можно представить в виде:

$$E_{TЭ} = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0}{n_1 + n_2}.$$

Для расчета $E_{TЭ}$ в общем случае используют формальный прием сложения двух полуреакций с уравненным числом электронов (путем умножения на n_2 и n_1) и решения полученного уравнения относительно $E_{TЭ}$ (пример 8.25).

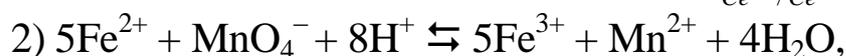
Пример 8.25. Рассмотрим построение кривых титрования 100 мл 0,1 н. раствора соли Fe^{2+} : 1) 0,1н. раствором соли Ce^{4+} ; 2) 0,1н. раствором $KMnO_4$, т. е. раствором с $c(1/5KMnO_4) = 0,1$ моль/л в среде 1 н. H_2SO_4 ($[H^+] = 1$ моль/л).

Расчет проведем в интервале $\pm 10\%$ от $V_{TЭ}$ (100 мл). Начальную точку при $V(B) = 0$ в редоксиметрии не рассчитывают, а также пренебрегают влиянием ионной силы раствора.



$$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}, \quad n_1=1; E_1^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,77B;$$

$$Ce^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ce^{3+}, \quad n_2=1; E_2^0 = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = +1,44B.$$



$$Fe^{3+} - 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}, \quad n_1=1; E_1^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,77B;$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O, \quad n_2=5; E_2^0 = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = +1,51B.$$

Выведем выражение для $E_{TЭ}$ во втором, более общем случае.

Уравнения Нернста для полуреакций окисления Fe^{2+} перманганатом калия представим в виде (выражения умножены на соответствующие количества электронов в полуреакциях):

$$5 E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 5 E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + 0,059 \lg [H^+]^8 + 0,059 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 5 E_{TЭ};$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{TЭ}.$$

При их сложении получаем:

$$6 E_{TЭ} = 5 E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg [H^+]^8 + 0,059 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \cdot \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]};$$

$$E_{TЭ} = (5 E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0) / 6 + 0,059 / 6 \lg [H^+]^8 + 0,059 / 6 \cdot \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \cdot \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

В соответствии с уравнением реакции титрования (2) можно представить соотношение равновесных концентраций в ТЭ:



После подстановки и сокращений получаем выражение для $E_{\text{ТЭ}}$:

$$E_{\text{ТЭ}} = (5 E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0) / 6 + 0,059 / 6 \cdot \lg[\text{H}^+]^8,$$

т.е. $E_{\text{ТЭ}}$ в данной системе зависит от рН.

Кривые титрования показаны на рис. 8.3, результаты расчетов для реакций (1) и (2) представлены в виде таблиц 8.8 и 8.9.

Если титрование Fe^{2+} раствором KMnO_4 в кислой среде проводить в присутствии H_3PO_4 , то продукт реакции – ионы Fe^{3+} – будут связываться в комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$ ($\beta = 3,16 \cdot 10^3$). Легко показать, что при рН ≈ 0 , создаваемом 1 н. H_2SO_4 , в присутствии 1 М H_3PO_4 равновесная концентрация дигидрофосфат-ионов, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ равна $6,94 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Значения E на этом участке (до ТЭ) и в ТЭ можно вычислить, заменяя в формулах табл. 8.9 значение $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77\text{В}$ на E^0 , которое можно получить с использованием формулы (5.7).

Таблица 8.8

Данные для расчета и построения кривой титрования
0,10 н. раствора соли Fe^{2+} 0,10 н. раствором соли Ce^{4+}

	Объем V (Ce^{4+})		Состав раствора, %		Потенциал- определяющая система	Расчетные формулы	$E, \text{В}$
	мл	$f, \%$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$			
до Т.Э.	90	90	90/10	-/90	$\text{Fe}^{3+},$ Fe^{2+}	$E = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{f}{100-f};$	0,83
	99	99	99/1	-/99			0,89
	99,9	99,9	99,9/0,1	-/99,9			0,95
Т.Э.	100	100	100/-	-/100	$\text{Fe}^{3+},$ Ce^{3+}	$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$	1,10
после Т.Э.	100,1	100,1	100/-	0,1/100	$\text{Ce}^{4+},$ Ce^{3+}	$E = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{f-100}{100}$	1,26
	101	101	100/-	1/100			1,32
	110	110	100/-	10/100			1,38

Таблица 8.9

Данные для расчета и построения кривой титрования 0,10 н. раствора соли Fe^{2+} 0,10 н. раствором KMnO_4 при $\text{pH} = 0$

	Объем KMnO_4		Состав раствора, %		Потенциал-определяющая система	Расчетные формулы	$E, \text{В}$
	мл	$f, \%$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$			
до т.э.	90	90	90/10	-/90	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$	$E = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{f}{100-f}$	0,83
	99	99	99/1	-/99			0,89
	99,9	99,9	99,9/0,1	-/99,9			0,95
т.э.	100	100	100/-	-/100	$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+$	$E = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0}{n_1 + n_2} - \frac{0,059}{n_1 + n_2} \lg \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$	1,39
после т.э.	100,1	100,1	100/-	0,1/100	$\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+$	$E = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \times \lg \frac{f-100}{100} \cdot [\text{H}^+]^8$	1,47
	101	101	100/-	1/100			1,49
	110	110	100/-	10/100			1,50

$$E_{\text{Ox/Red}}^{0'} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{L}]^m};$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{3,16 \cdot 10^3} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{6,94 \cdot 10^{-3}} = 0,69 \text{ В.}$$

При этом получают следующие значения равновесного потенциала E при соответствующих объемах титранта:

$V(\text{KMnO}_4)$, мл:	90,0;	99,0;	99,9;	100.
E , В:	0,75;	0,81;	0,87;	1,37.

Сравнение этих данных с приведенными в табл. 8.9, а также сопоставление хода кривых (3) и (2) рис. 8.3, показывает увеличение скачка титрования на кривой (3). Это происходит вследствие уменьшения $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}$ до $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = +0,69 \text{ В}$ за счет связывания в комплекс окисленной формы (Fe^{3+}).

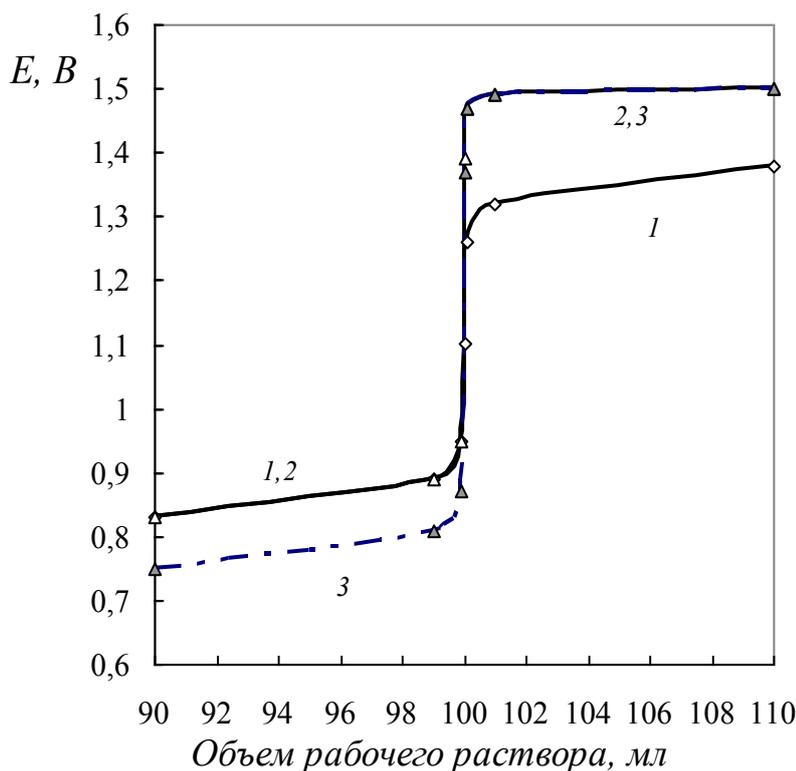


Рис. 8.3. Кривые окислительно-восстановительного титрования 0,10 н. раствора FeSO_4 :
 1 - 0,10 н. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$;
 2, 3 - 0,10 н. KMnO_4
 в среде 1 н. H_2SO_4
 (3 - в присутствии 1 М H_3PO_4).

Таким образом, анализ кривых редокс-титрования показывает, что:

- при $n_1 = n_2$ кривая симметрична относительно ТЭ (кривая 1);
- при $n_1 \neq n_2$ $E_{\text{ТЭ}}$ смещен к ветви кривой, соответствующей паре с большим E^0 (например, кривые 2, 3);

- скачок титрования возрастает с увеличением $\Delta E = E^0_2 - E^0_1$

или $\Delta E'$, т. е. зависит от факторов, влияющих на редокс-потенциал (с ростом рН для реакции (2) величина скачка уменьшается; при связывании в комплекс ионов Fe^{3+} величина скачка увеличивается вследствие понижения E до ТЭ).

Для окислительно-восстановительного титрования используются индикаторы разных типов. При выборе *окислительно-восстановительных индикаторов* (табл. 8.14) необходимым условием является попадание $E^0_{\text{инд.}}$ и $\Delta E_{\text{инд.}}$ – интервала изменения его окраски в границы скачка титрования.

8.5.3. Расчет кривых титрования в методах осаждения

В индикаторных методах осадительного титрования наиболее широко используются разные варианты аргентометрии (табл. 8.1 и 8.2). Значительно реже применяют титрование солями Hg_2^{2+} (меркурометрия, индикаторы - дифенилкарбазид, бромфеноловый си-

ний); $K_4[Fe(CN)_6]$ (индикатор – дифениламин) и др. Полнота связывания определяемого вещества A титрантом B зависит от K_s^0 образующегося малорастворимого соединения. Величина K_s^0 определяет возможность прямого титрования и влияет на величину скачка титрования.

Пример 8.26. Проведем расчет кривых титрования по методу осаждения в координатах $pM(A) - V(B)$ при образовании малорастворимых соединений состава 1:1 на примере титрования 20,0 мл 0,10 М раствора $NaCl$ 0,20 М раствором $AgNO_3$.

Реакция титрования:



Объем титранта в ТЭ ($f = 100\%$) составляет 10,00 мл (согласно формуле 8.14). Формулы и результаты расчета (без учета разбавления раствора) приведены в таблице 8.10, ход кривой титрования представлен на рис. 8.4.

Таблица 8.10

Изменение pCl и pAg при титровании 20,00 мл 0,10 М раствора $NaCl$ 0,20 М раствором $AgNO_3$

	$V(AgNO_3)$		Состав раствора, %		Расчетные формулы	$pCl = -\lg[Cl^-]$	$pAg = -\lg[Ag^+]$
	мл	$f, \%$	A (Cl^-)	B (Ag^+)			
	0	0	100	-		1	9
до т.э.	9,00	90	10	-	$[A] = c_0(A) \cdot \left(\frac{100-f}{100} \right)$ $[B] = K_s^0 \cdot [A]$	2	8
	9,90	99	1	-		3	7
	9,99	99,9	0,1	-		4	6
т.э.	10,00	100	-	-	$[A] = [B] = \sqrt{K_s^0}$	5	5
после т.э.	10,01	100,1	-	0,1	$[A] = \frac{K_s^0}{[B]} = \frac{K_s^0}{c_0(B) \cdot \left(\frac{f-100}{100} \right)}$ $[B] = K_s^0 \cdot [A]$	6	4
	10,10	101	-	1		7	3
	11,00	110		10		8	2
	20,00	200	-	100		9	1

Анализ приведенных уравнений позволяет заметить, что скачок на кривой осадительного титрования возрастает с уменьшением $K^0_{s}(AB)$, а также с увеличением концентрации титранта B и титруемого вещества A .

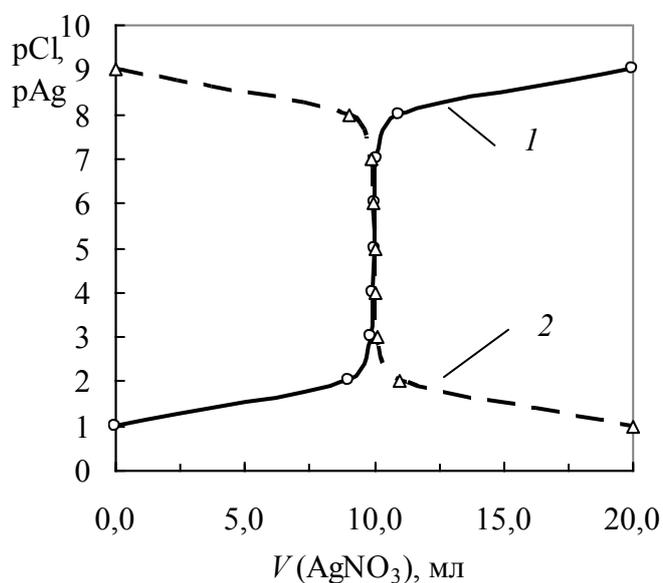


Рис. 8. 4. Кривые осадительного титрования 0,10 М раствора NaCl 0,20 М раствором AgNO_3 :
1- изменение $p\text{Cl}$,
2 – изменение $p\text{Ag}$.

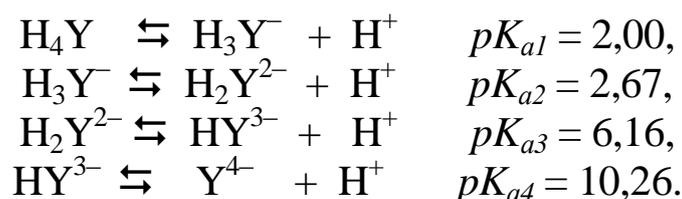
8.5.4. Расчет кривых титрования в методе комплексонометрии

Комплексонометрическое титрование основано на способности ионов металлов образовывать устойчивые комплексные соединения с органическими полидентатными лигандами анионами аминополикарбоновых кислот, из которых чаще всего используется комплексон III (трилон Б, ЭДТА). Так называют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (H_4Y), кристаллогидрат которой ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) хорошо растворим в воде. В реакциях ЭДТА проявляет себя как шестидентатный лиганд и образует бесцветные октаэдрические комплексы состава $\text{MeY}^{(n-4)}$, т. е. реагирует с ионами металлов в молярном отношении 1:1.

В комплексонометрии применяют *металлохромные индикаторы* - красители, способные образовывать окрашенные внутрикомплексные соединения с ионами металлов: кислотный хром темно-синий, хромоген черный специальный ET-00 (эриохромовый черный Т), мурексид и др. В условиях титрования комплекс MeInd^- должен иметь окраску, резко отличающуюся от окраски свободного

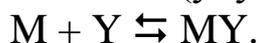
индикатора, и прочность его должна быть значительно меньше прочности комплекса $MeY^{(n-4)}$.

В частности, эриохромовый черный Т имеет синюю окраску при рН 7–10. С катионами металлов образует комплексы красного цвета, поэтому в ТЭ, вследствие перехода ионов металла из комплекса с индикатором в комплекс с ЭДТА, появляется синяя окраска свободного индикатора. В растворах ЭДТА устанавливается равновесие между различными протонированными формами и депротонированным анионом Y^{4-} :



При рН 0 – 1,5 существуют незаряженные молекулы H_4Y . Полностью депротонированный анион Y^{4-} образуется при рН ≥ 11 , а при рН 8-9 преобладает HY^{3-} . В связи с этим, комплексометрическое титрование проводят в присутствии буферов. Большая группа ионов M^{n+} титруется в среде аммиачного буферного раствора с эриохромовым черным Т. Поэтому для ряда катионов возможны побочные реакции комплексообразования: с NH_3 , с OH^- и др. Их следует учитывать при выборе условий титрования и при вычислении условной (см. разделы 2, 3, 4) константы реакции титрования $K' = \beta'(MY)$.

Реакцию образования комплексоната металла (титрования) можно представить в упрощенном виде (упуская заряды):



При протекании побочных реакций М и Y их равновесные концентрации выражают через аналитические и молярную долю частицы (формулы (2.4), (2.5), (2.8)).

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4}}{[H^+]^4 + [H^+]^3 \cdot K_{a1} + [H^+]^2 \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} + [H^+] \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4}};$$

$$\alpha_{M^{n+}} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n}.$$

Значения $\alpha_{Y^{4-}}$ при разных значениях рН приведены в табл.7, значения β_n – в табл. 4 приложения. Условная константа равновесия

реакции титрования вычисляется по формуле (в случае Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и др.):

$$\beta' = \frac{[MY]}{c(M) \cdot c(Y)} = \beta \cdot \alpha_{M^{n+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}. \quad (8.16)$$

Если ион M^{n+} не вступает в побочные взаимодействия (Ca^{2+} , Mg^{2+}), $\alpha_{M^{n+}} = 1$ и формула (8.16) преобразуется в (8.17):

$$\beta' = \frac{[MY]}{c(M) \cdot c(Y)} = \beta \cdot \alpha_{Y^{4-}}. \quad (8.17)$$

Кривая титрования в комплексонометрии строится в координатах $pM - V(B)$. Для вычисления $pM = -\lg[M]$ ионов, участвующих в побочных реакциях, используют соотношение:

$$[M] = \alpha_{M^{n+}} \cdot c(M).$$

Пример 8.27. Рассмотрим построение кривых титрования в среде аммиачного буфера ($c(NH_3) = 0,2$ моль/л) с учетом разбавления раствора:

- 1) 50,00 мл 0,1 М $MgSO_4$ 0,1 М ЭДТА при pH 7, 9 и 10;
 - 2) 50,00 мл 0,01 М $NiSO_4$ 0,01 М ЭДТА при pH 10
- ($\beta(MgY^{2-}) = 1,32 \cdot 10^9$ и $\beta(NiY^{2-}) = 4,17 \cdot 10^{18}$).

Поскольку M и Y реагируют в соотношении 1:1, в обоих случаях справедливо: $V_{TЭ}(Y) = 50,00$ мл.

Ион Mg^{2+} не образует комплексов с NH_3 , поэтому $\alpha_{M^{n+}} = 1$. Для иона Ni^{2+} необходимо вычислить $\alpha_{Ni^{2+}}$ по формуле (2.8), используя табличные значения β_n . Можно считать, что $[NH_3] = c(NH_3)$ вследствие большого избытка по отношению к $c(Ni^{2+})$.

$$\alpha_{Ni^{2+}} = \frac{1}{1 + 4,7 \cdot 10^2 \cdot 0,2 + 6,2 \cdot 10^4 \cdot 0,2^2 + 2,5 \cdot 10^6 \cdot 0,2^3 + 3,0 \cdot 10^7 \cdot 0,2^4 + 1,3 \cdot 10^8 \cdot 0,2^5 + 1,1 \cdot 10^8 \cdot 0,2^6},$$

$$\alpha_{Ni^{2+}} = 8,3 \cdot 10^{-6}.$$

Используя табличные значения $\alpha_{Y^{4-}}$, вычисляем для всех случаев β' :

$$\beta'(MgY^{2-}) = \beta(MgY^{2-}) \cdot \alpha_{Y^{4-}};$$

$$\beta'(NiY^{2-}) = \beta(NiY^{2-}) \cdot \alpha_{Y^{4-}} \cdot \alpha_{Ni^{2+}}.$$

pH	7	9	10
$\alpha_{Y^{4-}}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	0,35
$\beta'(MgY^{2-})$	$6,3 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^8$
$\beta'(NiY^{2-})$	-	-	$1,21 \cdot 10^{13}$

Далее определяем $V(B) = V(\text{ЭДТА}) = V(Y)$ для точек кривых титрования и проводим расчеты рМ. При вычислениях руководствуемся теми же правилами, как и для других типов реакций:

- $c(M)$ до ТЭ определяется оставшейся неоттитрованной частью;
- в ТЭ общая концентрация всех форм М (кроме MY) равна общей концентрации протонированных форм Y и вычисляется через условную константу $\beta'(MY)$ и $[MY] = c_0(M) \cdot V(M) / (V(M) + V(Y))$;
- после ТЭ расчет $c(M)$ проводится через $\beta'(MY)$ и избыток титранта.

Необходимые формулы и результаты расчетов приведены в табл. 8.11, кривые титрования – на рис. 8.5.

Таблица 8.11

Данные для расчета и построения кривых титрования растворов $MgSO_4$ и $NiSO_4$ раствором ЭДТА в условиях примера 8.27

	V(Y), мл	Расчетные формулы	pH 7	pH 9	pH 10	
			pM = -lg[Mg ²⁺] $\alpha_{Mg^{2+}} = 1$		pM = -lg[Ni ²⁺] $\alpha_{Ni^{2+}} = 8,3 \cdot 10^{-6}$	
	0	$[M] = \alpha_{M^{n+}} \cdot c_0(M)$	1,0	1,0	1,0	7,1
до ТЭ.	25,0	$[M] = \alpha_{M^{n+}} \cdot \frac{V(M) \cdot c_0(M) - V(Y) \cdot c(Y)}{V(M) + V(Y)}$	1,5	1,5	1,5	7,6
	40,0		2,0	2,0	2,0	8,0
	49,0		3,0	3,0	3,0	9,1
	49,9		-	4,0	4,0	10,1
ТЭ.	50,0	$[M] = \alpha_{M^{n+}} \cdot \sqrt{\frac{c_0(M) \cdot V(M)}{\beta' \cdot (V(M) + V(Y))}}$	3,6	4,6	5,0	12,8
после ТЭ.	50,1	$[M] = \alpha_{M^{n+}} \cdot \frac{c_0(M)}{\beta' \cdot c(Y)} \cdot \frac{V(M)}{V(M) + V(Y)}$	-	5,1	6,0	15,5
	51,0		4,1	6,1	7,0	16,5
	60,0	$c(Y) = \frac{c(Y) \cdot V(Y) - c_0(M) \cdot V(M)}{V(M) + V(Y)}$	5,1	7,1	8,0	17,5
	75,0		5,5	7,5	8,4	17,9

Анализ кривых титрования (рис. 8.5) и расчетных формул показывает, что:

- рМ не зависит от рН раствора до ТЭ, но зависит в ТЭ и после ТЭ;
- величина скачка титрования и положение ТЭ зависит от величины рН – чем больше рН, тем больше скачок титрования;

- на величину скачка титрования влияют концентрация ионов металла и все факторы, определяющие ионное равновесие и константу устойчивости комплексоната; чем больше $\alpha_{Y^{4-}}$ и $\alpha_{M^{n+}}$, тем больше скачок.

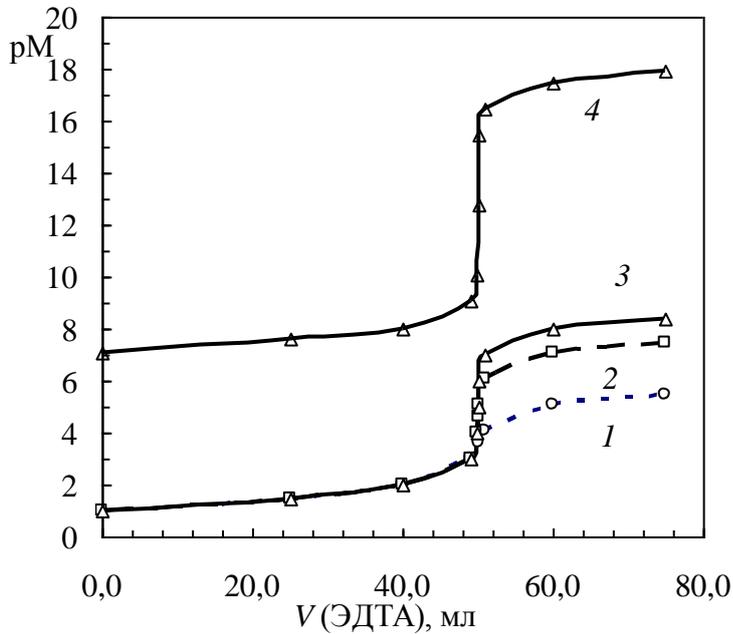


Рис. 8.5. Кривые комплексометрического титрования $MgSO_4$ (1-3) и $NiSO_4$ (4) при разных значениях pH: 7(1), 9 (2), 10 (3,4), создаваемых аммиачным буфером с концентрацией NH_3 , равной 0,2 моль/л.

Задачи для самоконтроля

При решении приведенных задач используйте данные табл. 8.12 и 8.14 для выбора подходящих индикаторов кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования, где это возможно.

1. Рассчитайте pH в области скачка (при f , равной 99,9 % и 100,1 %) кривой титрования 100 мл 0,01 н. NaOH: а) 0,01 н. HCl и б) 0,1 н. HCl. Как влияет концентрация титранта на величину скачка?

Ответ: скачок а) от pH 9 до pH 5; б) от pH 9 до pH 4.

2. Рассчитайте pH в ТЭ и в области скачка (при f , равной 99,9 и 100,1 %) кривой титрования 100 мл 0,1 М NH_3 0,1М HCl. Как влияет сила основания на величину скачка (с учетом предыдущей задачи)?

Ответ: $pH_{ТЭ} = 5,1$; скачок от pH 6,2 до pH 4,0.

3. Вычислите pH в точке эквивалентности при титровании 20 мл 0,20 М раствора соли аммония в безводном этаноле 0,20 М раствором метилата натрия, если для метанола $K_{SH} = 2,0 \cdot 10^{-17}$; $K_6(NH_3)$ в метаноле ($K_6^{мет.}$) = $1,0 \cdot 10^{-7}$.

Ответ: pH = 12,7.

4. Рассчитайте значения pH в точках эквивалентности (без учета разбавления) при титровании 100 мл 0,10 М H_3AsO_4 0,10 М раствором NaOH. С какой точностью можно оттитровать первый ион водорода в этих условиях?

Ответ: $pH_{ТЭ1} = 4,51$; $pH_{ТЭ2} = 9,15$; $pH_{ТЭ3} = 12,3$; 99,45 %.

5. Рассчитайте pBr в ТЭ и области скачка (при f равной 99,9 %, 100 % и 100,1 %) кривой титрования 100 мл 0,05 М раствора $NaBr$ 0,1 М рабочим раствором $AgNO_3$. Укажите способ установления ТЭ.

Ответ: в ТЭ $pBr = 6,1$; скачок pBr от 4,3 до 8,3.

6. Рассчитайте (с учетом разбавления) pM в ТЭ и области скачка (при f , равной 99,9 %, 100 % и 100,1 %) кривой титрования 100 мл 0,01 М раствора $Ca(NO_3)_2$ 0,01 М раствором ЭДТА при pH 9. Вычислите условную константу равновесия реакции. *Ответ:* $\beta' = 2,0 \cdot 10^9$; $pM_{ТЭ} = 5,8$; скачок pM от 5,3 до 6,3.

7. Рассчитайте E в ТЭ и области скачка (при f , равной 99,9 %, 100 % и 100,1 %) кривой титрования 100 мл 0,05 М раствора $FeSO_4$ 0,1 М рабочим раствором $Ce(SO_4)_2$. Определите $c(f_{экр}(Ce(SO_4)_2))$.

Ответ: в ТЭ $E = 1,25В$; скачок от $E = 0,95В$ до $E = 1,56В$; $f_{экр}(Ce(SO_4)_2) = 1$.

8. Рассчитайте E в ТЭ и в области скачка (при f , равной 99,0 %, 100 % и 101 %) кривой титрования 100 мл 0,05 М раствора H_2SO_3 0,05 М рабочим раствором $KMnO_4$ в присутствии 1 н. H_2SO_4 . Вычислите $V(KMnO_4)$ в ТЭ и молярную массу эквивалента H_2SO_3 в данной реакции.

Ответ: $V = 40,0$ мл; $E_{ТЭ} = 1,13В$; скачок от 0,26 до 1,47 В; $f_{экр}(H_2SO_3) = 1/2$.

8.6. Индикаторные погрешности титрования

Как было сказано выше, при несоответствии интервала перехода индикатора и ТЭ, титрование заканчивается при так называемой конечной точке титрования – КТТ, что является причиной индикаторных погрешностей титрования (ПТ). Титрование может быть закончено до ТЭ или после ТЭ, в результате чего возникают отрицательные (недотитровывания) и положительные (перетитровывания) *систематические* ПТ. Их можно оценить по кривым титрования или расчетным способом (графический способ – в рекомендованной учебной литературе).

Расчет индикаторных погрешностей кислотно-основного титрования

Согласно ионно-хромофорной теории индикаторов, интервал перехода окраски индикатора $\Delta pH \approx pK_a \pm 1$ (табл. 12). Середина области перехода окраски (при этом pH близко к pK_a) называется показателем титрования с данным индикатором или pT индикатора. Индикаторные погрешности отсутствуют, когда pT индикатора практически совпадает с pH в ТЭ. Основой для выбора индикатора

является расчет и построение кривой титрования, определение области скачка и рН в ТЭ.

Таблица 8.12

Важнейшие кислотно-основные индикаторы

	Индикатор	Интервал рН перехода	pK_a (I = 0)	pT	Изменение окраски
1.	Тимоловый синий	1,2 – 2,8	1,65	2,0	Красная - желтая
2.	Метиловый оранжевый	3,1 - 4,4	3,50	4,0	Красная - желтая
3.	Бромкрезоловый зеленый	3,9 - 5,4	4,90	4,9	Желтая - синяя
4.	Метиловый красный	4,4 - 6,2	5,00	5,5	Красная - желтая
5.	Бромкрезоловый пурпурный	5,2-6,8	6,4	6,0	Желтая – фиолетовая
6.	Бромтимоловый синий	6,0 - 7,6	7,30	7,0	Желтая - синяя
7.	Феноловый красный	6,4 – 8,2	7,90	7,5	Желтая - красная
8.	Тимоловый синий	8,0 - 9,6	9,20	8,5	Желтая - красная
9.	Фенолфталеин	8,2 – 9,8	9,5	9,0	нет - красная
10.	Тимолфталеин	9,3 – 10,5	9,6	10,0	нет - синяя

При правильно выбранном индикаторе индикаторная ПТ не должна превышать заданную погрешность измерения объема раствора в титриметрии. Типы (виды) индикаторных ПТ кислотно-основного титрования и названия, встречающиеся в разных учебниках и сборниках задач, происхождение погрешностей и формулы для расчета приведены в табл. 8.13. Формулы легко выводятся из определения погрешности титрования как отношения недотитрованного или перетитрованного количества кислоты или основания к первоначально взятому для титрования (то есть к произведению $c_0(A) \cdot V(A)$). Погрешность выражают в %, а вид и знак устанавливают по ходу процесса (кривой) титрования и составу раствора в КТТ (табл. 8.13, примеры 8.28 и 8.29).

Таблица 8.13

Индикаторные погрешности кислотно-основного титрования

Тип ПТ (обозначение, название)	Происхождение, знак	Формула для расчета ПТ(%)
H ⁺ -погрешность (H ⁺ -ошибка), протонная, водородная.	В растворе избыток сильной кислоты: 1) перетитровано сильной к-той (+); 2) недотитрована сильная к-та (-).	$ПТ = \pm \frac{10^{-pT} \cdot (V_A + V_B) \cdot 100}{c_{0,A} \cdot V_A}$
ОН ⁻ -погрешность (ОН ⁻ -ошибка), гидроксидная	В растворе избыток сильного основания: 1) перетитровано щелочью (+); 2) недотитрована щелочь (-).	$ПТ = \pm \frac{10^{-(14-pT)} \cdot (V_A + V_B) \cdot 100}{c_{0,A} \cdot V_A}$
НА-погрешность (НА-ошибка), кислотная	В растворе избыток слабой кислоты: недотитрована слабая к-та (-)	$ПТ = - \frac{10^{(pKa-pT)} \cdot 100}{1 + 10^{(pKa-pT)}}$ ($ПТ = -10^{(pKa-pT)} \cdot 100$ при $10^{(pKa-pT)} \ll 1$)
МеОН- погрешность (МеОН-ошибка), основная	В растворе избыток слабого основания: недотитровано слабое основание (-)	$ПТ = - \frac{10^{(pKb+pT-14)} \cdot 100}{1 + 10^{(pKb+pT-14)}}$ ($ПТ = -10^{(pKb+pT-14)} \cdot 100$ при $10^{(pKb+pT-14)} \ll 1$)

Пример 8.28. Выберите подходящие индикаторы, определите тип индикаторных погрешностей и рассчитайте ПТ при титровании а) HCl и б) CH₃COOH рабочим раствором NaOH в условиях примера 8.21, если считать относительную погрешность измерения объема 0,4 %.

Решение. а). Как следует из табл. 8.4 и рис. 8.1(1), для случая титрования HCl при погрешности определения объема 0,4 % область скачка на кривой титрования соответствует изменению pH от 3,4 до 10,9, а pH_{ТЭ} равен 7,0. Следовательно, для титрования можно выбрать индикаторы от №2 до №10 (табл. 8.12), т. к. их pT и интервалы перехода окраски находятся в области скачка кривой.

Однако используемые для расчета ПТ формулы показывают, что чем ближе рТ и рН_{ТЭ}, тем меньше ПТ. «Идеально» подходит бромтимоловый синий, поскольку его рТ 7 практически совпадает с рН_{ТЭ}.

Рассчитаем величину ПТ с двумя индикаторами: с рТ < рН_{ТЭ} и с рТ > рН_{ТЭ} и проверим их пригодность для титрования в заданных условиях.

С индикатором метиловым красным (рТ 5,5 < рН_{ТЭ}) в растворе остается неоттитрованная сильная кислота, следовательно, возникает *протонная ошибка* со знаком «−» (см. формулы в табл. 8.13):

$$ПТ = -\frac{10^{-рТ} \cdot (V_A + V_B) \cdot 100}{c_{0,A} \cdot V_A} = -\frac{10^{-5,5} \cdot (50 + 25) \cdot 100}{0,1 \cdot 50} = -0,005 \%$$

С индикатором фенолфталеином (рТ 9,0 > рН_{ТЭ}) в растворе – избыток сильного основания, в результате чего ПТ представляет собой ОН[−]-ошибку (*гидроксидную*) со знаком «+»:

$$ПТ = +\frac{10^{-(14-рТ)} \cdot (V_A + V_B) \cdot 100}{c_{0,A} \cdot V_A} = +\frac{10^{-(14-9)} \cdot (50 + 25) \cdot 100}{0,1 \cdot 50} = +0,015 \%$$

В данном случае оба индикатора пригодны, поскольку вычисленные значения ПТ не превышают заданную погрешность титрования (0,4%), но с метиловым красным систематическая индикаторная погрешность меньше.

б). При титровании СН₃СООН (табл. 8.5, рис. 8.1(2)) для той же точности титрования (99,6%) величина скачка меньше и составляет 7,2 – 10,9, а рН_{ТЭ} – 8,9. Круг пригодных индикаторов сужается до №7 – №9. Для индикаторов с рТ > рН_{ТЭ}, как и в случае (а), ПТ соответствует ОН[−]-ошибке (гидроксидной) со знаком «+».

Например, при выборе фенолфталеина (рТ = 9,0):

$$ПТ = +\frac{10^{-(14-рТ)} \cdot (V_A + V_B) \cdot 100}{c_{0,A} \cdot V_A} = +\frac{10^{-(14-9,0)} \cdot (50 + 25) \cdot 100}{0,1 \cdot 50} = +0,015 \%$$

а при выборе тимолфталеина (рТ = 10,0) погрешность возрастает в

10 раз:
$$ПТ = +\frac{10^{-(14-10,0)} \cdot (50 + 25) \cdot 100}{0,1 \cdot 50} = +0,15 \%$$

Выбор фенолфталеина приводит к меньшей индикаторной погрешности титрования СН₃СООН, но могут использоваться оба индикатора.

При титровании с индикаторами, для которых $pT < pN_{TЭ}$, в растворе остается неоттитрованная слабая кислота, т. е. присутствует НА-ошибка (кислотная) со знаком «-» (см. табл. 8.13). Если использовать индикатор бромтимоловый синий (pT 7,0), то вычисленная ПТ не удовлетворяет заданной точности, индикатор не пригоден:

$$ПТ = -\frac{10^{(pK_a-pT)} \cdot 100}{1+10^{(pK_a-pT)}} = -\frac{10^{(4,76-7,0)} \cdot 100}{1+10^{(4,76-7,0)}} = -\frac{10^{-2,24} \cdot 100}{1+10^{-2,24}} = -0,57\%$$

или при проведении расчета по приближенной формуле:

$$ПТ = -10^{(pK_a-pT)} \cdot 100 = -10^{(4,76-7,0)} \cdot 100 = -0,58\%$$

Пример 8.29. Какой индикатор позволяет оттитровать 0,1000 М гидразин ($pK_b = 6,03$) 0,1000 М раствором HCl с меньшей погрешностью: бромкрезоловый пурпурный (pT 6,0) или метиловый красный (pT 5,5)?

Решение. Реакция титрования:



приводит к образованию слабой сопряженной кислоты $N_2H_5^+$ с $pK_a = 14 - pK_b$. Тогда $pN_{TЭ} < 7$ и вычисляется с учетом того, что $c(N_2H_5^+) = c_0(N_2H_5^+)/2$ и $pK_a = 7,97$:

$$pN_{TЭ} = 1/2(pK_a - \lg c(N_2H_5^+)) = 1/2(7,97+1,3) = 4,64.$$

Сравнивая pT индикаторов и $pN_{TЭ}$, видим, что в обоих случаях остается неоттитрованный гидразин, поэтому для оценки ПТ рассчитываем MeOH- ошибку (основную) со знаком «-». С бромкрезоловым пурпурным (pT 6):

$$ПТ = -\frac{10^{(pK_b+pT-14)} \cdot 100}{1+10^{(pK_b+pT-14)}} = -\frac{10^{(6,03+6,0-14)} \cdot 100}{1+10^{(6,03+6,0-14)}} = -1,1\% ;$$

и с метиловым красным (pT 5,5):

$$ПТ = -\frac{10^{(6,03+5,5-14)} \cdot 100}{1+10^{(6,03+5,5-14)}} = -0,34\%$$

Из предложенных индикаторов метиловый красный позволяет провести титрование гидразина с меньшей погрешностью.

Расчет индикаторных погрешностей окислительно-восстановительного титрования

При использовании окислительно-восстановительных (редокс) индикаторов потенциал в ТЭ ($E_{ТЭ}$) может не совпадать с потенциалом $E_{КТТ}$, который связан с $E^0_{инд.}$ (табл. 8.14) и интервалом перехода его окраски ΔE .

Таблица 8.14

Примеры распространенных окислительно-восстановительных индикаторов

	Индикатор	E^0 , В	Окраска окисленной формы	Окраска восстановленной формы
1.	2,2'-Дипиридил (комплекс с рутением)	+1,33	Бесцветная	Желтая
2.	Нитрофенантролин (комплекс с Fe^{2+})	+1,25	Бледно-голубая	Красная
3.	N-фенилантрахиноновая кислота	+1,08	Фиолетово-красная	Бесцветная
4.	o-Фенантролин (с Fe^{2+} – ферроин)	+1,06	Бледно-голубая	Красная
5.	2,2'-Дипиридил (комплекс с Fe^{2+})	+0,97	Бледно-голубая	Красная
6.	o-Дианизидин	+0,85	Красная	Бесцветная
7.	Дифениламинсульфонат	+0,84	Красно-фиолетовая	Бесцветная
8.	Дифенилбензидин	+0,76	Фиолетовая	Бесцветная
9.	Дифениламин	+0,76	Фиолетовая	Бесцветная
10.	Метиленовая синь (рН 0)	+0,53	Синяя	Бесцветная
11.	Индигокармин (рН 0)	+0,29	Синяя	Бесцветная

Полуреакция восстановления и интервал перехода индикатора:



Наиболее часто в полуреакции восстановления (окисления) индикатора участвуют 2 электрона. Для индикаторов №1 – №6 $E^0_{инд.}$ слабо зависит от рН. При расчете ПТ необходимо:

- вычислить область скачка и значение $E_{ТЭ}$ (см. разд. 8.5.2);
- выбрать подходящий индикатор (разд. 8.5) с известным $E^0_{инд.}$, вычислить его интервал перехода ΔE и установить $E_{КТТ}$,

т. е. потенциал, соответствующий окончанию изменения окраски индикатором;

- сравнить $E_{КТТ}$ с $E_{ТЭ}$ для выбора редокс-пары участников реакции титрования и уравнения Нернста для расчета ПТ.

Например, если $E_{КТТ} < E_{ТЭ}$ при титровании восстановителя (пример 8.30-а), то реакция не завершена; из уравнения Нернста для полуреакции титруемого компонента находят (объемы раствора в числителе и знаменателе одинаковы):

$$\lg \frac{[Ox]}{[Red]} = \lg \frac{\text{количество оттитрованного восстановителя}}{\text{количество неоттитрованного восстановителя}}.$$

Сумма числителя и знаменателя здесь составляет 100 % титруемого вещества. Индикатор считается пригодным, если ПТ не превышает 0,1 – 0,2 %.

Пример 8.30. Выберите подходящие индикаторы, определите тип индикаторных погрешностей и рассчитайте ПТ при титровании раствора соли Fe^{2+} раствором соли Ce^{4+} .

Решение. Как следует из табл. 8.8 и рис. 8.3 (кривая 1, пример 8.25), область скачка (при относительной погрешности измерения объема 0,1 %) на кривой титрования 0,95 – 1,26 В, а $E_{ТЭ} = 1,10$ В. Следовательно, для титрования можно выбрать индикаторы от №3 до №5 (табл. 8.14).

Выберем для рассмотрения порядка расчета два индикатора:

- а) с $E_{инд}^0 < E_{ТЭ} - 2,2$ -дипиридил, для которого $E_{инд}^0 = +0,97$ В;
б) с $E_{инд}^0 > E_{ТЭ}$, например нитрофенантролин ($E_{инд}^0 = +1,25$ В).

В случае а) интервал перехода индикатора:

$$\Delta E = E_{инд}^0 \pm 0,059/n = 0,97 \pm 0,059/2 = 0,97 \pm 0,03;$$

$$\Delta E = 0,94 - 1,0 \text{ В.}$$

Изменение окраски заканчивается при $E_{КТТ} = 1,0$ В. В растворе остаются неоттитрованными ионы Fe^{2+} (оттитрованные ионы – ионы Fe^{3+}). Для расчета ПТ используем уравнение Нернста для редокс- пары титруемого компонента (Fe^{3+}/Fe^{2+}):

$$E_{КТТ} = 1,0 \text{ В} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]};$$

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1,0 - 0,77}{0,059} = 3,9; \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{3,9}/1.$$

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = 10^{3,9} + 1 \approx 10^{3,9}.$$

Тогда: ПТ = $-\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{([\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}])} = -1/10^{3,9} = -1,26 \cdot 10^{-4}$ (– 0,013 %).

В случае б) интервал перехода индикатора нитрофенантролина в виде комплекса с Fe^{2+} составляет:

$$\Delta E = E^0_{\text{инд.}} \pm 0,059/n = 1,25 \pm 0,059/2 = 1,25 \pm 0,03;$$

$$\Delta E = 1,22 - 1,28 \text{ В.}$$

Изменение окраски заканчивается при $E_{\text{КТТ}} = 1,28 \text{ В}$ и раствор перетитровывается. В этом случае ПТ имеет положительный знак и рассчитывается по уравнению Нернста для редокс-пары, образуемой титрантом Ce^{4+} .

Тогда количество Ce^{3+} (после ТЭ образования Ce^{3+} не происходит) соответствует количеству взятых для титрования ионов Fe^{2+} , а количество Ce^{4+} – их перетитрованному количеству.

$$E_{\text{КТТ}} = 1,28 \text{ В} = E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,059 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 1,44 + 0,059 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]};$$

$$\lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = \frac{1,28 - 1,44}{0,059} = -2,71;$$

$$\text{ПТ} = \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 10^{-2,71}/1 = + 0,00194 \text{ или } + 0,19 \text{ \%}.$$

Таким образом, оба выбранных индикатора оказались приемлемыми.

Расчет индикаторных погрешностей комплексометрического титрования

В конечной точке титрования общие концентрации определяемого иона $c(\text{M})$ и титранта $c(\text{Y})$ можно представить выражениями (для упрощения записи в общем виде упустим заряды ионов):

$$c(\text{M}) = c'(\text{M}) + [\text{MY}], \quad (8.18)$$

$$c(\text{Y}) = c'(\text{Y}) + [\text{MY}], \quad (8.19)$$

где $c'(\text{M})$ – концентрация всех форм определяемого иона, кроме входящего в комплекс MY; $c'(\text{Y})$ – концентрация всех форм титранта, кроме входящего в комплекс MY.

Условные константы устойчивости (см. выражение 8.16) связывают $[\text{MY}]$, $c'(\text{M})$, $c'(\text{Y})$:

$$\beta' = \beta(\text{MY}) \cdot \alpha_M \cdot \alpha_Y = \frac{[\text{MY}]}{c'(\text{M}) \cdot c'(\text{Y})}; \quad [\text{MY}] = \beta' \cdot c'(\text{M}) \cdot c'(\text{Y});$$

$$c'(\text{Y}) = \frac{[\text{MY}]}{c'(\text{M}) \cdot \beta'} = \frac{c(\text{M}) - c'(\text{M})}{c'(\text{M}) \cdot \beta'}. \quad (8.20)$$

Отсюда относительная погрешность титрования (ПТ) определяется выражением (с учетом (8.18) и (8.19)):

$$\text{ПТ} = \frac{c(\text{Y}) - c(\text{M})}{c(\text{M})} = \frac{c'(\text{Y}) - c'(\text{M})}{c(\text{M})}.$$

Подставляем в это уравнение выражение для $c'(\text{Y})$ (8.20):

$$\text{ПТ} = \frac{\frac{c(\text{M}) - c'(\text{M})}{c'(\text{M}) \cdot \beta'} - c'(\text{M})}{c(\text{M})} = \frac{c(\text{M}) - c'(\text{M})}{c'(\text{M}) \cdot \beta' \cdot c(\text{M})} - \frac{c'(\text{M})}{c(\text{M})}.$$

Вблизи ТЭ $c'(\text{M})$ очень мала, поэтому $(c(\text{M}) - c'(\text{M})) \approx c(\text{M})$,

следовательно:

$$\text{ПТ} = \frac{1}{c'(\text{M}) \cdot \beta'} - \frac{c'(\text{M})}{c(\text{M})}. \quad (8.21)$$

Выражение (8.21) тождественно выражению: $\text{ПТ} = f - 1$. Если конечная точка титрования находится после точки эквивалентности (степень оттитрованности $f > 1$), то относительная погрешность будет положительной. В случае недотитровывания, т. е. когда конечная точка титрования будет зафиксирована с помощью индикатора до точки эквивалентности ($f < 1$), ПТ будет со знаком «−».

Конечная точка титрования определяется интервалом перехода окраски индикатора (интервалом pM , в котором индикатор меняет свою окраску):

$$\Delta pM = \lg \beta(\text{MInd}) \pm 1, \text{ где } pM = -\lg[M] \text{ и } \beta(\text{MInd}) = \beta(\text{MInd}) \cdot \alpha_M \cdot \alpha_{\text{Ind}}.$$

Интервал перехода окраски ΔpM индикатора эриохром черный Т ($pK_a(\text{HInd}^{2-}) = 11,5$), образующего комплексы с ионами металлов при pH 10, составляет для ионов: $\text{Co}^{2+} - (18,5 \pm 1)$; $\text{Cu}^{2+} - (19,9 \pm 1)$; $\text{Pb}^{2+} - (11,7 \pm 1)$; $\text{Cd}^{2+} - (10,8 \pm 1)$; $\text{Zn}^{2+} - (10,8 \pm 1)$; $\text{Mg}^{2+} - (5,5 \pm 1)$; $\text{Ca}^{2+} - (3,9 \pm 1)$.

Пример 8.31. Рассчитайте погрешность титрования 0,10M раствора MgSO_4 0,10 M раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохром черный Т в аммиачном буферном растворе при pH 10 и $c(\text{NH}_3) = 0,2$ моль/л (см. условия в примере 8.27).

Решение. В данных условиях $\alpha_{\text{Mg}^{2+}} = 1$, $\text{pMg}_{\text{TЭ}} = 5$,
 $\beta'(\text{MgY}^{2-}) = 4,6 \cdot 10^8$ (пример 8.23). Интервал перехода окраски индикатора: $\Delta\text{pMg} = 5,5 \pm 1$ или в интервале концентраций магния от $3,6 \cdot 10^{-5}$ до $3,6 \cdot 10^{-7}$. Точка эквивалентности попадает в указанный интервал, индикатор считается пригодным для титрования Mg^{2+} , КТТ наступает после ТЭ, когда $c'(\text{Mg}) = [\text{Mg}^{2+}] = 3,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Погрешность титрования Mg^{2+} с «эриохром черным Т»:

$$\text{ПТ} = \frac{1}{c'(\text{Mg}^{2+}) \cdot \beta'(\text{MgY}^{2-})} - \frac{c'(\text{Mg}^{2+})}{c(\text{Mg}^{2+})} = \frac{1}{3,6 \cdot 10^{-7} \cdot 4,6 \cdot 10^8} - \frac{3,6 \cdot 10^{-7}}{0,1} = 6,03 \cdot 10^{-3} \text{ (0,6\%)}$$

Пример 8.32. Докажите возможность использования индикатора эриохром черный Т для титрования 0,010 М раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,010 М раствором ЭДТА при $\text{pH} = 10$ и $c(\text{NH}_3) = 0,10$ моль/л. Рассчитайте погрешность титрования при использовании этого индикатора.

Решение. 1. Рассчитаем условную константу $\beta'(\text{ZnY}^{2-})$. Общие константы устойчивости для аммиачных комплексов Zn^{2+} (табл. 4 приложения): $\beta_1 = 1,6 \cdot 10^2$, $\beta_2 = 1,8 \cdot 10^4$, $\beta_3 = 6,5 \cdot 10^6$, $\beta_4 = 7,8 \cdot 10^8$. Для свободных ионов Zn^{2+} по формуле (2.8) предварительно рассчитаем $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$:

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1 / (1 + 1,6 \cdot 10^2 \cdot 0,1 + 1,8 \cdot 10^4 \cdot 10^{-2} + 6,5 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3} + 7,8 \cdot 10^8 \cdot 10^{-4}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

По табл. 7 и табл. 4 приложения находим $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 3,5 \cdot 10^{-1}$, $\lg\beta(\text{ZnY}^{2-}) = 16,26$. Константа устойчивости комплекса Zn^{2+} с ЭДТА при заданных условиях с учетом выражения (8.16):

$$\beta' = 10^{16,26} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 3,5 \cdot 10^{-1} = 1,15 \cdot 10^{11}$$

В точке эквивалентности:

$$c'(\text{Zn}^{2+}) = \sqrt{\frac{c_0(\text{Zn}^{2+}) \cdot V(\text{Zn}^{2+})}{\beta' \cdot (V(\text{Zn}^{2+}) + V(\text{Y}))}} = \sqrt{\frac{0,01}{1,15 \cdot 10^{11} \cdot 2}} = 2,085 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pZn} = -\lg[\text{Zn}^{2+}] = -\lg(c'(\text{Zn}^{2+}) \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}}) = -\lg(2,085 \cdot 10^{-7} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}) = 11,4$$

Интервал перехода окраски индикатора эриохром черный Т в случае титрования ионов цинка при $\text{pH} = 10$: $\Delta\text{pZn} = 10,8 \pm 1$, т.е. от 9,8 до 11,8 или от $1,6 \cdot 10^{-10}$ до $1,6 \cdot 10^{-12}$ моль/л. Точка эквивалентности попадает в интервал концентраций, при которых индикатор меняет свою окраску. Следовательно, эриохром черный Т пригоден для титрования Zn^{2+} при заданных условиях.

2. Конечная точка титрования наступает при $[Zn^{2+}]$, равной $1,6 \cdot 10^{-12}$ моль/л, отсюда концентрация всех форм Zn^{2+} , за исключением связанных в комплекс с ЭДТА, составляет:

$$c'(Zn^{2+}) = [Zn^{2+}] / \alpha_{Zn^{2+}} = 1,6 \cdot 10^{-12} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

$$\begin{aligned} \text{ПТ} &= \frac{1}{c'(Zn^{2+}) \cdot \beta'(ZnY^{2-})} - \frac{c'(Zn^{2+})}{c(Zn^{2+})} = \\ &= \frac{1}{8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 1,15 \cdot 10^{11}} - \frac{8,9 \cdot 10^{-8}}{0,01} = 8,9 \cdot 10^{-5} (0,01\%). \end{aligned}$$

Задачи для самоконтроля

1. Определите вид, знак и величину индикаторной погрешности титрования 100 мл 0,100 М раствора $HCOOH$ 0,100 М раствором $NaOH$ с бромтимоловым синим.
Ответ: кислотная, - 0,056 %.

2. Определите вид, знак и величину индикаторных погрешностей титрования 100 мл 0,100 М раствора KCN 0,100 М раствором HCl а) с бромтимоловым синим, б) с метиловым оранжевым.
Ответ: а) основная, - 0,50 %; б) протонная, + 0,200 %.

3. Определите вид, знак и величину индикаторной погрешности титрования 20 мл 0,100 М раствора аскорбиновой кислоты 0,100 М раствором $NaOH$ в присутствии фенолфталеина, если ее $pK_{a1} = 4,04$ и $pK_{a2} = 11,34$.
Ответ: гидроксидная, + 0,01 %.

4. Рассчитайте величину скачка титрования 0,1000 М раствора метиламина 0,2000 М HCl при относительной погрешности измерения объема 0,1 % и установите пригодность индикаторов для титрования: фенолфталеина и бромкрезолового зеленого. *Ответ:* ΔpH 3,53; - 2,45% (не пригоден); +0,02 %.

5. Рассчитайте индикаторную погрешность титрования 100 мл 0,05 М раствора соли железа (II) раствором дихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л в кислой среде а) с дифениламином; б) с ферроином.
Ответ: а) - 60,5 %; б) - 0,001 %.

6. Предложите схему расчета индикаторной погрешности осадительного титрования $NaCl$ по методу Мора. Рассчитайте индикаторную погрешность титрования 20 мл 0,0500 М $NaCl$ 0,0500 М раствором $AgNO_3$, если концентрация индикатора K_2CrO_4 $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $K_s^0(Ag_2CrO_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$.
Ответ: 0,13 %.

7. Докажите возможность использования индикатора эриохром черный Т для титрования 0,5 М раствора $Cd(NO_3)_2$ 0,5 М раствором ЭДТА при pH 10 и $c(NH_3) = 1$ моль/л. Рассчитайте погрешность титрования при использовании этого индикатора.
Ответ: 0,0049 %.

ГЛАВА 9. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

При получении результатов количественного анализа, как правило, проводят несколько аналитических операций, начиная с отбора и подготовки проб, используют несколько последовательно измеренных величин. Каждое измерение физической величины, каждая операция вносят свой вклад в общую погрешность результата анализа. Например, любое титриметрическое определение включает в себя: 1) погрешность определения титра рабочего раствора, которая зависит от точности взвешивания и правильности измерения объема; 2) погрешность титрования анализируемого вещества, зависящую от правильности измерения объемов и правильности установления точки эквивалентности с помощью индикаторов (индикаторные ошибки титрования). Погрешности необходимо уметь выявлять, оценивать, знать и использовать способы их уменьшения. Например, в титриметрических методах анализа стремятся к относительной погрешности, не превышающей 0,1 %, в гравиметрических – 0,05 %.

Оценка погрешностей (ошибок) результата связана с требованиями к точности химического анализа, являющейся одной из его метрологических характеристик.

9.1. Классификация и оценка погрешностей количественного анализа

По способу вычисления различают *абсолютную* Δx и *относительную* Δ (ранее δ) *погрешности*.

Если среднее арифметическое значение \bar{x} для n полученных результатов анализа составляет:

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n) / n = \sum x_i / n,$$

то *абсолютную погрешность* выражают как

$$\Delta x = \bar{x} - \mu,$$

где μ - истинное содержание определяемого компонента (например, известное для стандартного образца или контрольной пробы).

Очевидно, что *абсолютная погрешность может быть положительной или отрицательной*, в зависимости от того, каким полу-

чился результат: завышенным или заниженным по сравнению с истинным (рис. 9.1).

Относительная погрешность может быть выражена в долях или процентах и обычно не имеет знака:

$$\Delta = |(\bar{x} - \mu)| / \mu = |\Delta x| / \mu \quad \text{или} \quad \Delta, \% = |(\bar{x} - \mu)| \cdot 100 / \mu = |\Delta x| \cdot 100 / \mu.$$

По происхождению погрешности делят на **систематические, случайные и промахи** (грубые ошибки).

Погрешность определения, обусловленная постоянно действующей причиной, неизменная во всех измерениях, сохраняющая знак от опыта к опыту или закономерно изменяющаяся, называется **систематической погрешностью**. Погрешность, случайным образом изменяющаяся от опыта к опыту, называется **случайной погрешностью**. Грубые погрешности или промахи резко искажают результат анализа, вызываются небрежностью и обычно легко обнаруживаются.

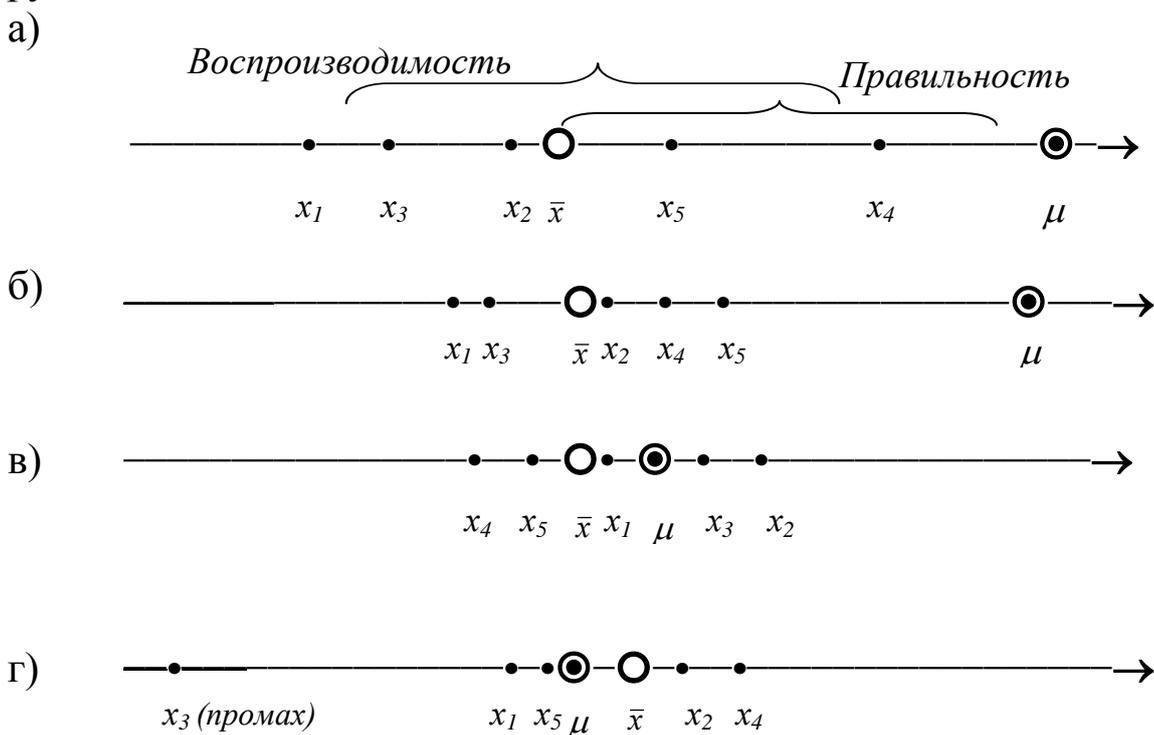


Рис. 9.1. Воспроизводимость и правильность химического анализа. Результаты: а) невоспроизводимы и неправильны; б) воспроизводимы, но неправильны; в) воспроизводимы и правильны; г) воспроизводимы и правильны, но есть промах.

С систематическими погрешностями связана **правильность анализа**, со случайными погрешностями – **воспроизводимость**. **Правильность и воспроизводимость** являются метрологическими характеристиками анализа и входят в понятие «**точность** анализа».

Воспроизводимость результатов анализа характеризует рассеяние единичных результатов относительно среднего.

Правильность характеризует отклонение полученного результата от истинного и показывает, насколько близка к нулю систематическая погрешность. Систематические погрешности выявляют и устраняют. Если же устранение невозможно, то при постоянном значении систематической погрешности ее учитывают, вводя поправку. Для выявления используют различные приемы и методы, например “введено - найдено”, анализ стандартного образца, “двойной или тройной добавки”.

Оценка случайных погрешностей проводится методами математической статистики. В обычной практике выполняют ограниченное число параллельных измерений n (обычно 3-5), называемое выборочной совокупностью данных или просто выборкой (в отличие от генеральной совокупности – при $n \rightarrow \infty$). При $n < 20$ математическую обработку результатов проводят с использованием распределения Стьюдента, связывающего вероятность попадания величины в данный доверительный интервал и объем выборки n . Среднее для ряда параллельных определений, $\bar{x} = \sum x_i / n$, является наиболее вероятным значением измеряемой величины.

Характеристики случайной погрешности (**воспроизводимости**) для выборки: **выборочная дисперсия** s^2 (или V), **стандартное отклонение** s и **относительное стандартное отклонение** s_r :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad s_r = \frac{s \cdot 100}{\bar{x}}, \%.$$

С ними связаны **дисперсия среднего** s_x^2 (или V_x) и **стандартное от-**

клонение среднего s_x :

$$s_x^2 = V_x = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}, \quad s_x = \sqrt{V_x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}.$$

При обработке данных химического анализа определяют **границы доверительного интервала** $C = \bar{x} - \mu$, вводя число степеней

свободы $f = n - 1$.

Доверительный интервал (С) – это интервал значений, в котором для данного вида распределения случайных величин (при отсутствии систематических погрешностей), при заданной доверительной вероятности P и числе степеней свободы f лежит истинное значение определяемой величины:

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{t_{P,f} \cdot S}{\sqrt{n}} = C.$$

Доверительная вероятность попадания величины внутрь доверительного интервала в химическом анализе принята равной 0,95 или 95 %. Это означает, что в рассчитанный интервал попадут 95 из 100 значений. Коэффициенты $t_{P,f}$ - коэффициенты нормированных отклонений Стьюдента приведены в табл. 8 приложения. Зависимость $t_{P,f}$ от f показывает, что с возрастанием числа степеней свободы, т. е. числа параллельных результатов, увеличивается и точность анализа, поскольку доверительный интервал характеризует воспроизводимость и, в какой-то мере, правильность результатов химического анализа. С учетом доверительного интервала истинное значение представляют выражением:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{P,f} \cdot S}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm C. \quad (9.1)$$

Оценка промахов (выбраковка результатов). Перед обработкой данных методами математической статистики необходимо выявить *промахи* и исключить их из числа обрабатываемых результатов. Для выявления промахов используют различные критерии, в частности, Q -критерий. Проверку соответствия Q -критерию проводят следующим образом. Все параллельные результаты располагают в последовательности их убывания или возрастания. При этом $(x_{max.} - x_{min.}) = R$ – размах варьирования. Затем рассчитывают $Q_{эксп.}$:
 $Q_{эксп.} = (x_{подозрительное} - x_{соседнее})/R = (x_{подозрительное} - x_{соседнее})/(x_{max.} - x_{min.})$ (9.2)
и сравнивают с критическим значением $Q_{табл}$ при доверительной вероятности 0,90 (табл. 9 приложения).

Если $Q_{эксп.} < Q_{табл.}$, то промах отсутствует и подозрительный результат оставляют в составе выборки. Если же $Q_{эксп.} > Q_{табл.}$, то подозрительное значение является промахом, грубой погрешностью; его отбрасывают.

Q - критерий рекомендуется применять к выборкам с $n \geq 5$. При малой выборке ($n = 3 - 4$) заметно отличающийся от других результатов просто отбрасывают, а определение повторяют и после этого оценивают случайную погрешность. Если $n \geq 10$, промахи можно установить с помощью $3s$ - критерия, проверяя для каждого отклонения $|d_i| = x_i - \bar{x}$ выполнение условия $|d_i| \leq 3s$, позволяющего оставить результат в составе выборки.

Пример 9.1. Контрольный раствор соли кальция имеет концентрацию $c(1/2\text{CaCl}_2)$, равную 0,1056 моль/л. Студентом было получено методом перманганатометрии среднее значение $\bar{x} = \bar{c}(1/2\text{CaCl}_2) = 0,1040$. Вычислите абсолютную и относительную погрешности.

Решение. Абсолютная погрешность результата:

$$\Delta x = \bar{x} - \mu = 0,1044 - 0,1056 = -0,0012.$$

Относительная погрешность:

$$\Delta = |\Delta x| / \mu = 0,0012 / 0,1056 = 0,0114 \text{ или } 1,14 \%$$

Пример 9.2. При определении содержания аскорбиновой кислоты в пробе картофеля по новой методике пробоподготовки получены следующие результаты (мг/100 г): 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,49. Оцените:

- а) наличие грубых погрешностей (промахов);
- б) воспроизводимость результатов анализа.

Решение.

а) наличие промахов оценим по Q - критерию. Представим экспериментальные данные в порядке возрастания: 14,25; 14,40; 14,43; 14,44; 14,45; 14,49; 14,50; 14,52; 14,54; 14,58. Проверим подозрительные значения 14,25 и 14,58. Вычислим Q - критерий для этих величин:

$$Q_{\text{эксн1}} = (14,40 - 14,25) / (14,58 - 14,25) = 0,45;$$

$$Q_{\text{эксн2}} = (14,58 - 14,54) / (14,58 - 14,25) = 0,12.$$

Из табл. 9 приложения при $P = 0,90$ и $n = 10$ $Q_{\text{табл}} = 0,41$; $Q_{\text{эксн1}} > 0,41$, а $Q_{\text{эксн2}} < 0,41$, следовательно, значение 14,25 недостоверно и его исключаем, сокращая объем выборки до $n = 9$.

б) после исключения промаха найдем среднее и характеристики воспроизводимости: дисперсию s^2 , стандартное отклонение s и относительное стандартное отклонение s_r :

$$\bar{x} = (14,40 + 14,43 + 14,44 + 14,45 + 14,49 + 14,50 + 14,52 + 14,54 + 14,58) / 9 = 14,48;$$

$$s = \sqrt{\frac{0,08^2 + 0,05^2 + 0,04^2 + 0,03^2 + 0,01^2 + 0,02^2 + 0,04^2 + 0,06^2 + 0,10^2}{9 - 1}} = 5,82 \cdot 10^{-2};$$

$$s_r = s / \bar{x} = 5,82 \cdot 10^{-2} / 14,48 = 4,02 \cdot 10^{-3} \text{ или } 0,04 \text{ \%}.$$

Пример 9.3. Используя условия примера 9.2 и считая, что содержание аскорбиновой кислоты для той же пробы картофеля, определенное по стандартной методике составляет 14,58 мг/100 г, рассчитайте доверительный интервал и установите, свидетельствуют ли полученные результаты о наличии систематической погрешности при работе по новой методике?

Решение.

Для расчета доверительного интервала при числе степеней свободы $f = 9 - 1 = 8$ и доверительной вероятности $P = 0,95$ из табл. 8 приложения находим коэффициент Стьюдента $t_{P,f} = 2,31$. Находим полуширину доверительного интервала, оставляя значащие цифры:

$$\frac{t_{P,f} \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{2,31 \cdot 5,82 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{9}} = 4,48 \cdot 10^{-2} = 0,04.$$

Таким образом, среднее содержание аскорбиновой кислоты лежит в границах

$$\bar{x} \pm C = 14,48 \pm 0,04 \text{ или } w(\text{кислоты}), \text{ мг/100 г} = 14,48 \pm 0,04.$$

Истинное значение содержания аскорбиновой кислоты 14,58 не попадает в доверительный интервал, следовательно, такой метод пробоподготовки картофеля к анализу имеет систематическую погрешность, причину которой надо выяснять.

Пример 9.4. При анализе стандартного образца, содержащего 1,44 % Ag, были получены результаты (%): 1,31; 1,45; 1,42; 1,32; 1,30. Определить стандартное отклонение, доверительный интервал и сделать выводы о наличии систематической погрешности в использованном методе определения серебра.

Решение. Проверим наличие грубых погрешностей по Q -критерию. Располагаем экспериментальные данные в порядке возрастания численных значений: 1,30; 1,31; 1,32; 1,42; 1,45. Предполагаем, что значение 1,45 является результатом грубой погрешности. Рассчитываем для него Q -критерий:

$$Q_{\text{эксн}} = (1,45 - 1,42) / (1,45 - 1,30) = 0,2.$$

Для $P = 0,90$ и $n = 5$ $Q_{\text{табл.}} = 0,56$ (табл. 9 приложения). Вычисленное значение Q -критерия $Q_{\text{эксн}} < 0,56$, следовательно, грубая погрешность отсутствует.

Находим среднее значение из пяти определений:

$$\bar{x} = \frac{1,31 + 1,45 + 1,42 + 1,32 + 1,30}{5} = 1,36.$$

Вычисляем стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{(0,05)^2 + (0,09)^2 + (0,06)^2 + (0,04)^2 + (0,06)^2}{5 - 1}} = 6,96 \cdot 10^{-2}.$$

По табл. 8 приложения для $P = 0,95$ и $f = 5 - 1 = 4$ находим $t_{P,f} = 2,78$ и рассчитываем полуширину доверительного интервала для \bar{x} :

$$\frac{t_{P,f} s}{\sqrt{n}} = 2,78 \cdot \frac{6,96 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{5}} = 0,09; \quad \bar{x} \pm C = 1,36 \pm 0,09.$$

Результат представляем в виде: $w(\text{Ag}), \% = 1,36 \pm 0,09$.

Наличие систематической погрешности можно выявить, как в предыдущем примере, проверяя попадает ли истинное значение содержания серебра в доверительный интервал. В данном случае для Ag $\mu = 1,44$ % попадает в границы доверительного интервала, следовательно, систематическая погрешность в этом методе определения серебра отсутствует.

Ответить на вопрос задачи о присутствии систематической погрешности можно, используя критерий Стьюдента и сравнивая вычисленное значение $t_{\text{эксн}}$ с табличным значением t – критерия при $P = 0,95$ и $f = 4$, равным 2,78:

$$t_{\text{эксн}} = \frac{|\bar{x} - \mu| \cdot \sqrt{n}}{s} = \frac{|1,36 - 1,44|}{0,0696} \cdot \sqrt{5} = 2,57.$$

Поскольку $t_{\text{эксн}} < t_{\text{табл.}}$, делаем вывод о вероятном отсутствии систематической погрешности.

Пример 9.5. При определении ванадия были получены результаты: $8,00 \cdot 10^{-4}$; $8,40 \cdot 10^{-4}$ г. Чему равен доверительный интервал? Сколько параллельных определений необходимо провести для достижения доверительного интервала с полушириной $0,41 \cdot 10^{-4}$?

Решение. Находим среднее значение:

$$\bar{x} = \frac{8,00 \cdot 10^{-4} + 8,40 \cdot 10^{-4}}{2} = 8,20 \cdot 10^{-4}.$$

Вычислим стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{(0,2 \cdot 10^{-4})^2 + (0,2 \cdot 10^{-4})^2}{2-1}} = 0,283 \cdot 10^{-4}.$$

По табл. 8 приложения находим $t_{P,f} = 12,7$ (для $P = 0,95$ и $f = 1$) и вычисляем полуширину доверительного интервала:

$$\frac{t_{P,f} s}{\sqrt{n}} = 12,7 \frac{0,283 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{2}} = 2,54 \cdot 10^{-4}.$$

Требуется же получить доверительный интервал с полушириной $0,41 \cdot 10^{-4}$. Найдем необходимое для этого соотношение $t_{P,f}$ и n :

$$t_{P,f} = \frac{0,41 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{n}}{0,283 \cdot 10^{-4}} = 1,45 \sqrt{n} \text{ или } \frac{t_{P,f}}{\sqrt{n}} \text{ должно быть } \leq 1,45.$$

При $n = 4$ значение критерия $t_{0,95;3} = 3,18$, а отношение $3,18/\sqrt{4} > 1,45$; при $n = 5$ значение критерия $t_{0,95;4} = 2,78$, а отношение $2,78/\sqrt{5} < 1,45$.

Таким образом, для сужения границ доверительного интервала до $\pm 0,41 \cdot 10^{-4}$ необходимо провести 5 параллельных определений.

9.2. Сравнение результатов двух методов количественного анализа

Методами математической статистики можно сравнить выборочные совокупности (выборки) по воспроизводимости (сравнение дисперсий) и правильности (сравнение средних).

Сравнение двух выборочных дисперсий проводят, когда результаты получены двумя разными методами, в двух лабораториях, на двух приборах, двумя аналитиками и т. д. При сравнении сначала находят дисперсии s_1^2 и s_2^2 (или, соответственно, V_1 и V_2) для соответствующих выборок с $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$.

Для ответа на вопрос, значимо или незначимо отличаются дисперсии, проводят сравнение с табличным значением критерия Фишера $F_{табл}$ вычисленного значения критерия Фишера – $F_{эксн}$.

$F_{эксн}$ вычисляют по формуле, деля большую дисперсию на меньшую:

$$F_{эксн} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{V_1}{V_2}. \quad (9.3)$$

Значения $F_{табл}$ можно взять из табл. 10 приложения. В этой таблице число степеней свободы f большей дисперсии находится в горизонтальном ряду. Если $F_{табл} > F_{эксн}$ при $P = 0,95$ (или $P = 0,99$), расхождение между выборками незначимо, дисперсии однородны.

Сравнение средних результатов двух выборок проводят, если проверка их по критерию Фишера указывает на незначимость расхождения дисперсий, т. е. на одинаковую воспроизводимость результатов сравниваемых выборок. Для сравнения используют t – распределение. Сначала рассчитывают средневзвешенную дисперсию \bar{s}^2 (или \bar{V}) по формуле:

$$\bar{s}^2 = \frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}, \quad (9.4)$$

затем вычисляют t -критерий:

$$t_{эксн} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\bar{s}^2}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (9.5)$$

Сравнивают $t_{табл}$ и $t_{эксн}$ при числе степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$ и доверительной вероятности $P = 0,99$ (или уровне значимости $p = 0,01$).

Если $t_{табл} < t_{эксн}$, то расхождение значимо. Если $t_{табл} > t_{эксн}$, то расхождение между средними двух выборок незначимо, и результаты можно рассматривать как одну выборочную совокупность с $n_1 + n_2$ количеством результатов.

Пример 9.6. Определите, существует ли значимое различие между выборочным средним значением результатов определения массовой доли серы в каменном угле (%): 2,10; 2,12; 2,13; 2,15; 2,15 и средним генеральной совокупности (истинным значением) $\mu = 2,15$ %, полученным для $n = 80$.

Решение. Найдем среднее для выборки и стандартное отклонение отдельных результатов:

$$\bar{x} = \frac{2,10 + 2,12 + 2,13 + 2,15 + 2,15}{5} = 2,13,$$

$$s = \sqrt{\frac{(0,03)^2 + (0,01)^2 + (0,00)^2 + (0,02)^2 + (0,02)^2}{5-1}} = 2,12 \cdot 10^{-2}.$$

Как в примере 9.4, находим значение величины $t_{эксн}$:

$$t_{эксн} = \frac{(2,15 - 2,13) \cdot \sqrt{5}}{2,12 \cdot 10^{-2}} = 2,11.$$

Сравниваем $t_{эксн}$ с $t_{табл}$ коэффициента Стьюдента (табл. 8 приложения), значение которого при $f = 4$ и $P = 0,95$ равно 2,78. Поскольку полученное среднее значение x не отличается значимо от истинного значения μ (среднего генеральной совокупности), делаем вывод о вероятном отсутствии систематической погрешности.

Пример 9.7. Массовую долю (%) CuO в минерале определили методом иодометрии и методом комплексонометрии. По первому методу получили результаты: 38,20; 38,00; 37,66. По второму 37,70; 37,65; 37,55. Значимо ли различаются результаты данных методов?

Решение. Вычислим среднее значение для каждого метода:

$$\bar{x}_1 = \frac{38,20 + 38,00 + 37,66}{3} = 37,95;$$

$$\bar{x}_2 = \frac{37,70 + 37,65 + 37,55}{3} = 37,63.$$

Рассчитаем дисперсии:

$$s_1^2 = \frac{(38,20 - 37,95)^2 + (38,00 - 37,95)^2 + (37,66 - 37,95)^2}{3-1} = 0,07453;$$

$$s_2^2 = \frac{(37,90 - 37,63)^2 + (37,65 - 37,63)^2 + (37,55 - 37,63)^2}{3-1} = 0,00583.$$

Вычислим критерий Фишера (9.3):

$$F_{эксн} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{0,07453}{0,00583} = 12,78.$$

Для сравнения дисперсий сопоставим значение $F_{эксн}$ с $F_{табл}$ (табл. 10 приложения) при $P = 0,95$ и $f_1 = f_2 = 2$. Значение $F_{0,95; 2; 2} = 19,00$, т. е.

$F_{табл} > F_{эксн}$, следовательно, расхождение между дисперсиями незначимо и воспроизводимость результатов, полученных по двум методикам, одинакова.

Показав незначимость расхождения дисперсий, можно провести сравнение средних. Для этого рассчитаем среднее взвешенное двух дисперсий (9.4):

$$\bar{s}^2 = \frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} = \frac{2 \cdot 0,07453 + 2 \cdot 0,00583}{3 + 3 - 2} = 0,04018$$

и с помощью t -критерия (9.5) оценим расхождение между средними \bar{x}_1 и \bar{x}_2 двух методик:

$$t_{эксн} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\bar{s}^2}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{37,95 - 37,63}{\sqrt{0,04018}} \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{3 + 3}} = 1,96.$$

Сопоставляем полученное значение $t_{эксн}$ с табличным $t_{0,95; 4} = 2,776$ (при $P = 0,95$ и $f = 3 + 3 - 2 = 4$). Так как $t_{эксн} < t_{0,95; 4}$, то различие между \bar{x}_1 и \bar{x}_2 незначимо. Следовательно, все результаты обоих методов отражают истинное содержание CuO в минерале. Поэтому данные анализа по двум методикам могут быть объединены и представлены в виде:

$$\bar{x} \pm \frac{t_{P,f} s}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm C,$$

где \bar{x} – среднее из всех $n_1 + n_2$ результатов.

$$\bar{x} = \frac{38,20 + 38,00 + 37,66 + 37,70 + 37,65 + 37,55}{6} = 37,79;$$

$$s = 0,25; t_{P,f} = 2,571.$$

Результат анализа: $w(\text{CuO}), \% = 37,79 \pm 2,571 \frac{0,25}{\sqrt{6}} = 37,79 \pm 0,26$.

Следует заметить, что сравнение двух выборок методами математической статистики рекомендуется проводить при n_1 и n_2 более 10. Поэтому пример 9.7, скорее, иллюстрирует схему расчета.

9.3. Суммирование погрешностей

В химических методах количественного химического анализа – гравиметрии и титриметрии в расчетах используют в основном суммы, разности, произведения и частные измеренных величин, определение каждой из которых содержит свою погрешность. Возникает задача вычисления суммарной погрешности, решение которой зависит от вида погрешностей и выполняемых арифметических действий с полученными значениями. В данном пособии рассмотрим суммирование погрешностей только для перечисленных арифметических действий. Правила суммирования представлены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Правила суммирования погрешностей

Функция	Вид	Систематические погрешности		Случайные погрешности
		1	2	
$x = a + b$	Абсолютные	$\Delta x = \Delta a + \Delta b$	$ \Delta x = \Delta a + \Delta b $	$s_x = \sqrt{s_a^2 + s_b^2}$
$x = a - b$		$\Delta x = \Delta a - \Delta b$	$ \Delta x = \Delta a + \Delta b $	$s_x = \sqrt{s_a^2 + s_b^2}$
$x = a \cdot b$	Относительные	$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}$	$\left \frac{\Delta x}{x} \right = \left \frac{\Delta a}{a} \right + \left \frac{\Delta b}{b} \right $	$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a} \right)^2 + \left(\frac{s_b}{b} \right)^2}$
$x = a/b$		$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b}$	$\left \frac{\Delta x}{x} \right = \left \frac{\Delta a}{a} \right + \left \frac{\Delta b}{b} \right $	$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a} \right)^2 + \left(\frac{s_b}{b} \right)^2}$

Примечание: суммарную систематическую погрешность рассчитывают по формулам столбца 1, если известны и величина, и знаки отдельных составляющих; если знаки неизвестны, расчет проводят по формулам столбца 2. Определив абсолютную погрешность, можно рассчитать относительную и наоборот.

Пример 9.8. Вычислите абсолютную и относительную систематические погрешности взвешивания гравиметрической формы BaSO_4 , если масса тигля с прокаленным осадком $m_1 = 12,3383$ г, а пустого тигля $m_2 = 12,0112$ г. Соответствующие систематические погрешности взвешивания с использованием аналитических разновесов составили $\Delta m_1 = + 0,0124$ и $\Delta m_2 = + 0,0122$ г.

Решение. Массу гравиметрической формы вычисляем по разности взвешиваний:

$$m(\text{BaSO}_4) = m_1 - m_2 = 12,3383 - 12,0112 = 0,3271 \text{ г.}$$

Используя правило сложения систематических погрешностей для разности при известном знаке составляющих (колонка 1 табл. 9.1), получаем:

$$\Delta m = \Delta m_1 - \Delta m_2 = 12,4 - 12,2 = 0,2 \text{ мг.}$$

Следует обратить внимание на то, что при использовании одних и тех же гирь при взвешивании тигля с осадком и без него систематическая погрешность уменьшается.

Найдем относительную погрешность определения массы гравиметрической формы:

$$\Delta m/m = 0,2/327,1 = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ или } 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ \%}.$$

Пример 9.9. Рассчитайте систематическую погрешность (абсолютную и относительную) концентрации $c(1/2 \text{ I}_2)$ при приготовлении 250,0 мл раствора иода из навески m 1,2634 г. Систематическая погрешность массы навески +0,4 мг, измерения объема мерной колбой -0,2 мл.

Решение. Концентрацию раствора рассчитываем по формуле:

$$c(1/2 \text{ I}_2) = \frac{m(\text{I}_2)}{1/2M(\text{I}_2) \cdot V_{\text{мл}}} = \frac{1,2634}{126,9045 \cdot 0,2500} = 0,03982 \text{ моль/л.}$$

В соответствии с законом распространения систематических погрешностей относительная погрешность частного при известных знаках определяется равна разности относительных погрешностей делимого и делителя, а произведения – сумме (табл. 9.1, колонка 1):

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta m}{m} - \left(\frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta V}{V} \right).$$

Поскольку погрешность определения молярной массы мала по сравнению с другими погрешностями, ее вкладом пренебрегаем. Найдем относительную погрешность величины концентрации:

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta V}{V} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{1,2634} - \left(-\frac{0,2}{250} \right) = 3,2 \cdot 10^{-4} + 8,0 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ (0,1\%)}$$

Абсолютная погрешность концентрации составляет:

$$\Delta c = \frac{m(I_2)}{1/2M(I_2) \cdot V_{\text{мк}}} \cdot \frac{\Delta c}{c} = 0,03982 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Пример 9.10. Рассчитайте максимально допустимое относительное стандартное отклонение при определении массовой доли серы в пересчете на SO_3 весовым методом, если методика предполагает: из навески пробы около 1 г после разложения и окисления серы до SO_4^{2-} остаток перевести в мерную колбу вместимостью 100 мл, осаждение провести из аликвоты 20 мл и получить массу гравиметрической формы 0,4 г (см. гл. 7). Использована посуда второго класса (табл. 11 приложения).

Решение. При осаждении BaSO_4 из аликвоты результаты весового анализа могут быть рассчитаны по формуле:

$$w(\text{SO}_3) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{m_a} F \frac{V_{\text{мк}}}{V_n},$$

где m_a – масса пробы, $F = M(\text{SO}_3)/M(\text{BaSO}_4)$ – гравиметрический фактор.

С учетом правила суммирования случайных погрешностей для произведения и частного (табл. 9.1) относительное стандартное отклонение результата можно выразить формулой:

$$\frac{s_w}{w(\text{SO}_3)} = \sqrt{\left(\frac{s_m}{m(\text{BaSO}_4)} \right)^2 + \left(\frac{s_{V_{\text{мк}}}}{V_{\text{мк}}} \right)^2 + \left(\frac{s_{V_n}}{V_n} \right)^2 + \left(\frac{s_{m_a}}{m_a} \right)^2}. \quad (9.6)$$

При этом пренебрегаем погрешностью гравиметрического фактора F .

Масса гравиметрической формы $m(\text{BaSO}_4)$ получается как разность двух взвешиваний на аналитических весах:

$$m(\text{BaSO}_4) = m_1 - m_2,$$

где m_1 – суммарная масса тигля и BaSO_4 ; m_2 – масса пустого тигля.

Аналогично берут навеску пробы. Погрешность взвешивания примерно одинакова в обоих случаях: $s_{m1} \approx s_{m2}$. Вычислим абсолютную случайную погрешность определения массы BaSO_4 как погрешность разности:

$$s_m = \sqrt{s_{m1}^2 + s_{m2}^2}.$$

При взвешивании тигля до постоянной массы погрешность взвешивания составляет $2 \cdot 10^{-4}$ г. Тогда абсолютная погрешность определения массы:

$$s_{m,в.ф.} = \sqrt{(2 \cdot 10^{-4})^2 + (2 \cdot 10^{-4})^2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Абсолютная погрешность взятия навески иода на аналитических весах:

$$s_{m,I_2} = \sqrt{(1 \cdot 10^{-4})^2 + (1 \cdot 10^{-4})^2} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Из табл. 11 приложения берем соответствующие допуски мерной посуды и подставляя в формулу (9,6) вычисляем максимально возможное относительное стандартное отклонение результата:

$$\frac{s_w}{w(\text{SO}_3)} = \sqrt{\left(\frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,4}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{1}\right)^2} = 3,7 \cdot 10^{-3} (0,37 \%).$$

Пример 9.11. Рассчитайте максимальную допустимую погрешность (абсолютную и относительную) концентрации $c(1/2\text{I}_2)$ при приготовлении 250 мл раствора иода из навески m 1,2634 г.

Решение. Вычисление проводим с учетом примера 9.9, где найдена концентрация $c(1/2 \text{I}_2) = 0,03982$ моль/л, используя формулу, подобную (9.6) и рассуждения примера 9.10. Основной вклад в суммарную погрешность концентрации иода вносят погрешность измерения объема и массы:

$$\frac{s_c}{c(\text{I}_2)} = \sqrt{\left(\frac{s_m}{m(\text{I}_2)}\right)^2 + \left(\frac{s_{V_{МК}}}{V_{МК}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{1,2634}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{250}\right)^2} = 8,1 \cdot 10^{-4} (0,08 \%).$$

Очевидно, что измерение объема вносит больший вклад в погрешность. Вычислим максимально допустимую абсолютную погрешность:

$$s_c = \frac{s_c}{c(\text{I}_2)} \cdot c(\text{I}_2) = 8,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,03982 = 0,00003 \text{ моль/л.}$$

Пример 9.12. Определите относительную и абсолютную погрешность концентрации раствора тиосульфата, если она устанавливалась по раствору иода, приготовленному как в примере 9.11, по результатам одного титрования аликвоты иода тиосульфатом (расход тиосульфата V) и трех параллельных титрований. Соответствующие данные (с указанием в скобках стандартных отклонений):

для иода:	для тиосульфата:
$V_{\text{МК}} = 250,0 (\pm 0,2/3)$ мл,	$V = 12,80 (\pm 0,05)$ мл),
$V_n = 25,00 (\pm 0,1/3)$ мл,	
$m = 1,2634$ г.	

Решение. Концентрацию тиосульфата вычисляем по формуле (гл. 8):

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{m(I_2) \cdot V_n(I_2) \cdot 1000}{V_{\text{МК}} \cdot M(1/2I_2) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{1,2634 \cdot 25,00 \cdot 1000}{250,0 \cdot 126,9045 \cdot 12,80} = 0,07778 \text{ моль/л.}$$

Расчет относительной погрешности проводим с учетом вклада всех измеряемых составляющих, упуская малую погрешность молярной массы:

$$\begin{aligned} \frac{s_c}{c} &= \sqrt{\left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_{Vn}}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{s_{V_{\text{МК}}}}{V_{\text{МК}}}\right)^2 + \left(\frac{s_V}{V_{\text{МК}}}\right)^2} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{1,2634}\right)^2 + \left(\frac{0,1/3}{25,00}\right)^2 + \left(\frac{0,2/3}{250,0}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{12,80}\right)^2} = 4,1 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

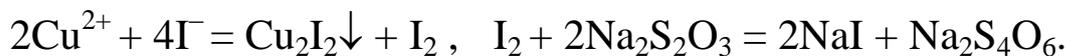
Из расчета следует, что наибольший вклад в погрешность вносит объем титранта, и с его увеличением погрешность уменьшается. Если титрование повторять n раз с новой аликвотой относительная погрешность концентрации уменьшится в \sqrt{n} раз, т. е. при трех параллельных титрованиях:

$$\frac{s_c}{c \cdot \sqrt{n}} = \frac{4,1 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{3}} = 2,4 \cdot 10^{-3}.$$

Абсолютная случайная погрешность определения концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при однократном титровании:

$$s_c = 4,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,07778 = 0,00003 \text{ моль/л.}$$

Пример 9.13. Проведите расчет погрешности результата анализа образца на содержание Cu(II), проведенного иодометрическим титрованием по заместителю согласно реакциям:



Навеску образца 0,7500 ($\pm 1,4 \cdot 10^{-4}$) г перевели в мерную колбу вместимостью 200,0 ($\pm 0,2/3$) мл. На титрование брали три аликвоты по 20,00 ($\pm 0,06/3$) мл, расход тиосульфата с концентрацией 0,07778 ($\pm 3 \cdot 10^{-5}$) моль/л составил: 10,00; 10,05; 10,07; 10,03 ($\bar{V} = 10,04$) мл.

Решение. Рассчитаем стандартное отклонение объема тиосульфата:

$$s_v = \sqrt{\frac{\sum(V_i - \bar{V})^2}{4-1}} = \sqrt{\frac{(10,07-10,04)^2 + (10,03-10,04)^2 + (10,00-10,04)^2 + (10,05-10,04)^2}{4-1}} = 0,03.$$

Массовую долю меди вычислим по формуле:

$$w(\text{Cu}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu}) \cdot V_{\text{мк}} \cdot 100}{m_a \cdot V_n \cdot 1000} =$$

$$= \frac{0,07778 \cdot 10,04 \cdot 63,546 \cdot 200 \cdot 100}{0,7500 \cdot 25,00 \cdot 1000} = 52,93 \%$$

С учетом погрешностей входящих в формулу величин рассчитаем относительную погрешность содержания меди:

$$\frac{s_w}{w} = \sqrt{\left(\frac{3 \cdot 10^{-5}}{0,07778}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{10,04}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{200,0}\right)^2 + \left(\frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{0,7500}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{25,00}\right)^2} =$$

$$= 10^{-4} \cdot \sqrt{14,9 + 893 + 16 + 3,5 + 256} = 3,4 \cdot 10^{-3}.$$

Абсолютная погрешность: $s_w = \frac{s_w}{w} \cdot w = 3,4 \cdot 10^{-3} \cdot 52,93 = 0,18$.

Тогда можно представить результат определения массовой доли меди как $53,27 \pm 0,18$ (%).

Задачи для самоконтроля

1. При определении кальция гравиметрическим методом получили следующее содержание CaO (%): 12,86; 12,90; 12,93; 12,84. Вычислите стандартное отклонение в определении содержания кальция. *Ответ:* 0,04.

2. В серебряной монете при анализе параллельных проб получили следующее содержание серебра (%): 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $P=0,95$). *Ответ:* 0,08; 0,08.

3. При анализе апатита получили следующие данные о содержании в нем P_2O_5 (%): 35,11; 34,14; 35,18; 35,21; 35,42. Установите, является ли последний результат грубой погрешностью. *Ответ:* Да.

4. При определении концентрации $c(1/5 KMnO_4)$ тремя студентами получены следующие результаты (моль/л): а) 0,1013; 0,1012; 0,1012; 0,1014; б) 0,1015; 0,1012; 0,1012; 0,1013; в) 0,1013; 0,1015; 0,1015; 0,1013. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $P=0,95$). *Ответ:* $1,2 \cdot 10^{-4}$; $0,8 \cdot 10^{-4}$.

5. Содержание марганца в четырех образцах ферромарганца по результатам анализов составляет (%): а) 21,34; 21,32; 21,31; 21,35; б) 34,45; 34,41; 34,42; 34,43; в) 50,17; 50,14; 50,13; 50,16; г) 65,57; 65,56; 65,59; 65,60. Вычислите стандартное отклонение при анализе марганца. *Ответ:* 0,02.

6. Имеется ли систематическая погрешность в определении платины новым методом, если при анализе стандартного образца платиновой руды, содержащего 85,97 % Pt, были получены следующие результаты Pt (%): 85,97; 85,71; 85,84; 85,79. *Ответ:* Нет.

7. Содержание активного хлора в хлорной извести составляет (%): 37,11; 37,18; 37,23; 37,15. Среднее значение генеральной совокупности ($n=50$) 37,02. Установите, существует ли значимое различие между выборочным средним и средним генеральной совокупности. *Ответ:* да, при $P=0,95$.

8. При анализе стали получили следующее содержание марганца: 48,35 и 48,00 %. Установите, сколько параллельных проб необходимо для определения марганца с доверительным интервалом $\pm 0,48$? *Ответ:* 4 пробы.

9. Содержание Fe_2O_3 в руде определили методами перманганатометрии и комплексонометрии. При этом получили следующие результаты (%):

а) 60,12; 61,00; 61,25; б) 58,75; 58,90; 59,50. Существует ли статистически значимое различие между результатами анализа этими методами?

Ответ: различие дисперсий незначимо; средних - значимо.

10. Рассчитайте абсолютную погрешность результата вычислений (в скобках приведены значения абсолютных систематических погрешностей):

$$y = \frac{4,10(-0,002) \cdot 0,0050(+0,0001)}{1,97(-0,04)} = 0,010406. \quad \text{Ответ: } +0,0004.$$

11. Вычислите максимальную допустимую относительную погрешность приготовления раствора дихромата калия с концентрацией $c(1/6 K_2Cr_2O_7)$, если раствор готовили из навески 4,9032 г $K_2Cr_2O_7$ в мерной колбе вместимостью 1000 мл. *Ответ:* 0,06 %.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1980. – 480 с.
2. Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения: учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова В. И. Фадеева и др.; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1999. – 351 с.; Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высш. шк., 1999. – 494 с.
3. Скуг, Д. Основы аналитической химии. Т. 1. / Д. Скуг, Д. Уэст; пер. с англ.– М.: Мир, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: учеб. пособие для вузов / В. И. Фадеева, Ю. А. Барбалат, А. В. Гармаш и др.; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – 412 с.
5. Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Мир, 2001. – 267 с.
6. Васильев, В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрический методы анализа: учеб. для студ. вузов / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.
7. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова; под ред. В. П. Васильева. – Васильев, В. П. Аналитическая химия. Дрофа, 2003. – 320 с.
8. Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии: практ. пособие / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Изд-во МГУ, 1984. – 216 с.
9. Васильев, А. М. Сборник задач по аналитической химии. Ч.2 / А. М. Васильев и др. Изд-во Казанского ун-та, 1971. – 121с.
10. Сборник вопросов и задач по аналитической химии / под ред. В. П. Васильева. – М.: Высшая школа, 1976. – 216 с.
11. Воскресенский, А. Г. Сборник задач и упражнений по аналитической химии / А. Г. Воскресенский и др. – М.: Просвещ., 1985. – 174 с.
12. Клещев, Н. Ф. Задачник по аналитической химии / Н. Ф. Клещев и др. – М.: Химия, 1993. – 224 с.
13. Толстоусов, В. Н. Задачник по количественному анализу / В. Н. Толстоусов, С. М. Эфрос. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.

14. Харитонов, Ю. А. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учеб. для вузов / Ю. Я. Харитонов. – М.: Высш. шк., 2001. – 615 с. Кн.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высш. шк., 2003. – 559 с.
15. Цитович, И. К. Курс аналитической химии / И. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1977. – 330с. – М.: Высш.шк., 1994. – 495 с.
16. Бончев, П. Р. Введение в аналитическую химию / П. Р. Бончев. – Л.: Химия, 1978. – 487 с.
17. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель, пер. с нем. – М.: Мир, 1994. – 247 с.
18. Чарыков, А. К. Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. – М.: Химия, 1984. – 167 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Коэффициенты активности ионов при различных
значениях ионной силы раствора

Ионная сила раствора, I	Значения коэффициентов активности (γ) для ионов с разными зарядами		
	$Z = 1$	$Z = 2$	$Z = 3$
0,0005	0,97	0,90	0,80
0,001	0,96	0,86	0,74
0,0025	0,95	0,80	0,63
0,005	0,93	0,74	0,54
0,01	0,91	0,67	0,44
0,02	0,88	0,55	0,32
0,03	0,88	0,54	0,28
0,04	0,87	0,48	0,24
0,05	0,86	0,47	0,21
0,06	0,85	0,46	0,20
0,07	0,85	0,46	0,19
0,08	0,83	0,45	0,18
0,09	0,82	0,44	0,17
0,10	0,81	0,43	0,16
0,12	0,81	0,42	0,15
0,15	0,80	0,41	0,15
0,20	0,80	0,40	0,14
0,30	0,81	0,42	0,15
0,40	0,82	0,45	0,17
0,50	0,84	0,50	0,21
0,60	0,86	0,56	0,27
0,70	0,89	0,63	0,36
0,80	0,92	0,72	0,48
0,90	0,96	0,83	0,66
1,00	0,99	0,96	0,91

Таблица 2

Термодинамические константы кислотности некоторых кислот в водном растворе

Название		Формула	K_a	$pK_a = -\lg K_a$
Азотистая		HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Борная (орто)	K_{a1}	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
	K_{a2}		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	K_{a3}		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Бромноватая		HBrO_3	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Иодноватая		HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Масляная (норм)		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Масляная (изо)		$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Муравьиная		HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	K_{a1}	H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
	K_{a2}		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
	K_{a3}		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая		H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
Пропионовая		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Серная	K_{a2}	H_2SO_4	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая	K_{a1}	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
	K_{a2}		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	K_{a1}	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	K_{a2}		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Циановодородная		HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Угольная	K_{a1}	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_{a2}		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная		CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфористая	K_{a1}	H_3PO_3	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
	K_{a2}		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Фосфорная	K_{a1}	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
	K_{a2}		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	K_{a3}		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,3
Фтороводородная		HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлористая		HClO_2	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлороуксусная		ClCH_2COOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Хлорноватистая		HClO	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Щавелевая	K_{a1}	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	K_{a2}		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27

Таблица 3

Термодинамические константы основности некоторых оснований
в водном растворе

Название	Формула	K_b	$pK_b = -\lg K_b$
Аммония гидроксид	$\text{NH}_4\text{OH} (\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Этаноламин	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75

Таблица 4

Константы устойчивости комплексных ионов
Комплексы с аммиаком ($\text{L} = \text{NH}_3$)

Центральный ион	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
Ag^+	3,32	7,23	-	-	-	-
Cd^{2+}	2,51	4,47	5,77	6,56	-	-
Co^{3+}	7,3	14,0	20,1	25,7	30,8	35,21
Cu^{2+}	3,99	7,33	10,06	12,03	-	-
Hg^{2+}	8,8	17,5	18,5	19,3	-	-
Ni^{2+}	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01
Zn^{2+}	2,18	4,43	6,74	8,70	-	-

Гидроксиокомплексы ($\text{L} = \text{OH}^-$)

Центральный ион	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
Al^{3+}	8,9	17,8	26,0	33,0	-	-
Bi^{3+}	12,4	15,8	-	35,2	-	-
Cr^{3+}	10,1	17,8	-	29,9	-	-
Pb^{2+}	7,52	10,54	13,95	-	-	-
Sn^{2+}	11,93	20,94	25,40	-	-	-
Sn^{4+}	-	-	-	-	-	63,0
Zn^{2+}	6,31	11,19	14,31	17,70	-	-

Иодидные комплексы ($\text{L} = \text{I}^-$)

Центральный ион	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
Ag^+	6,58	11,74	13,68	13,10	-	-
Cd^{2+}	2,17	3,67	4,34	5,35	5,15	-
Hg^{2+}	12,87	23,82	27,60	29,83	-	-
Pb^{2+}	1,26	2,80	3,42	3,92	-	-

Фторидные комплексы ($L=F^-$)

Центральный ион	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$	$lg\beta_3$	$lg\beta_4$	$lg\beta_5$	$lg\beta_6$
Al^{3+}	7,10	11,98	15,83	18,53	20,20	20,67
Fe^{3+}	6,04	10,74	13,74	15,74	16,10	16,10

Роданидные (тиоцианатные) комплексы ($L=SCN^-$)

Центральный ион	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$	$lg\beta_3$	$lg\beta_4$
Ag^+	4,75	8,23	9,45	9,67
Co^{3+}	1,72	1,6	1,8	-
Cu^{2+}	2,30	3,65	5,19	6,52
Hg^{2+}	-	17,60	20,40	21,20
Fe^{3+}	3,03	4,33	4,63	4,53

Хлоридные комплексы ($L=Cl^-$)

Центральный ион	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$	$lg\beta_3$	$lg\beta_4$	$lg\beta_5$	$lg\beta_6$
Ag^+	3,04	5,04	5,04	5,30	-	-
Au^{3+}	-	-	16,96	21,30	-	-
Hg^{2+}	6,74	13,22	14,17	15,22	-	-
Pb^{2+}	6,1	10,5	12,9	15,5	13,4	11,3

Цианидные комплексы ($L=CN^-$)

Центральный ион	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$	$lg\beta_3$	$lg\beta_4$	$lg\beta_5$	$lg\beta_6$
Ag^+	-	19,85	20,55	19,42	-	-
Cd^{2+}	5,18	9,60	13,92	17,11	-	-
Fe^{3+}	-	-	-	-	-	43,9
Fe^{2+}	-	-	-	-	18,6	36,9
Hg^{2+}	17,00	32,75	36,31	38,97	39,83	40,62
Ni^{2+}	-	-	22,2	31,0	30,3	-
Zn^{2+}	-	11,07	16,05	19,62	-	-

Комплексы с ЭДТА ($L=Y^{4-}$)

Центр. ион	Ag^+	Al^{3+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}
$lg\beta$	7,31	16,5	7,78	10,59	16,46	16,33	23,40	18,80	14,20
Центр. ион	Fe^{3+}	Hg^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}	Tl^+	Zn^{2+}
$lg\beta$	24,23	21,8	9,12	14,04	18,62	18,04	8,80	6,53	16,26

Таблица 5

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (E^0) при 25⁰С

Элемент	Полуреакция восстановления	E^0 , В
Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}^0$	0,7994
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}^0$	-1,66
As	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,57
Br	$\text{Br}_2(\text{ж}) + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,07
	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,59
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
C	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}^0$	-0,403
Ce	$\text{Ce}^{4+} (\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}) + e = \text{Ce}^{3+} + (3\text{SO}_4^{2-})$	+1,44
Cl	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,359
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}^0$	-0,74
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}^0$	-0,473
H	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e = 2\text{OH}^-$	+0,88
Hg	$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,907
	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}^0(\text{ж})$	+0,850
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}^0(\text{ж})$	+0,792
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg}^0(\text{ж}) + 2\text{Cl}^-$	+0,2682
	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e = 2\text{Hg}^0(\text{ж}) + \text{SO}_4^{2-}$	+0,615
I	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,536
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
Mn	$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,558

N	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}^0$	-0,228
P	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}^0$	-0,126
	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+}$	+1,66
	$\text{PbO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^0 + \text{H}_2\text{O}$	+0,25
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
S	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{S}$	+0,14
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
	$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}^0$	-0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{HSnO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0,91
Ti	$\text{Ti}^{4+} + \text{e} = \text{Ti}^{3+}$	+0,092
Tl	$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e} = \text{Tl}^+$	+1,28
V	$\text{VO}_2^+ + \text{e} = \text{VO}^+$	-0,044
	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,9996
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}^0$	-0,764

Таблица 6

Константы растворимости важнейших малорастворимых веществ

Элемент	Формула вещества	$K_S^0 (IP^T)$
Ag	AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$
	Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$
	AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$
	Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$
	AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$
	Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$
	Ag ₂ S	$2,0 \cdot 10^{-50}$
Al	AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$
	Al(OH) ₃ (Al ³⁺ , 3OH ⁻)	$1,0 \cdot 10^{-32}$

Продолжение табл. 6

Элемент	Формула вещества	$K_S^0 (PP^T)$
Ba	BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$
	BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$
	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Ca	CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$
	CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$
	CaCrO₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$
	CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$
	CaHPO ₄ (Ca ²⁺ , HPO ⁴⁻)	$2,7 \cdot 10^{-7}$
	Ca(OH) ₂ (Ca ²⁺ , 2OH ⁻)	$5,5 \cdot 10^{-6}$
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	
Cd	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$
Cr	Cr(OH) ₃ (Cr ³⁺ , 3OH ⁻)	$6,3 \cdot 10^{-31}$
Cu	CuBr	$5,25 \cdot 10^{-9}$
	CuI	$1,2 \cdot 10^{-6}$
	CuCl	$1,1 \cdot 10^{-12}$
	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
	Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
Fe	Fe(OH) ₃ (Fe ³⁺ , 3OH ⁻)	$6,3 \cdot 10^{-38}$
	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
Hg	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
	HgS (черный)	$1,6 \cdot 10^{-52}$
	HgS (красный)	$4,0 \cdot 10^{-53}$
	Hg ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-47}$
	Hg ₂ SO ₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$
Mg	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$
	MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$
	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$
	Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$
Mn	Mn(OH) ₂ (Mn ²⁺ , 2OH ⁻)	$1,9 \cdot 10^{-13}$
	MnS (телесного цвета)	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ni	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$
	NiS α	$3,2 \cdot 10^{-19}$
	NiS β	$1,0 \cdot 10^{-24}$
	NiS γ	$2,0 \cdot 10^{-26}$

Продолжение табл. 6

Элемент	Формула вещества	$K_S^0 (PP^T)$
Pb	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Sn	Sn(OH) ₂ (Sn ²⁺ , 2OH ⁻)	$6,3 \cdot 10^{-27}$
	Sn(OH) ₂ (SnOH ⁺ , OH ⁻)	$4,6 \cdot 10^{-15}$
	Sn(OH) ₂ (H ⁺ , HSnO ₂ ⁻)	$1,3 \cdot 10^{-15}$
	Sn(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-57}$
	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Sr	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
	Sr(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-4}$
	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Tl	TlI	$5,75 \cdot 10^{-8}$
Zn	ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$
	Zn(OH) ₂ (Zn ²⁺ , 2OH ⁻)	$1,2 \cdot 10^{-17}$
	Zn(OH) ₂ (ZnOH ⁺ , OH ⁻)	$3,0 \cdot 10^{-13}$
	ZnS сфалерит	$1,6 \cdot 10^{-24}$
	ZnS вюрцит	$2,5 \cdot 10^{-22}$

Таблица 7

Молярные доли свободных ионов Y^{4-} ($\alpha_{Y^{4-}}$) для этилендиаминтетрауксусной кислоты в растворах с различными значениями pH

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
1,0	$2,1 \cdot 10^{-18}$	7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

Таблица 8

Коэффициенты Стьюдента t для различной
доверительной вероятности

Число степеней свободы f	Доверительная вероятность P			
	0,90	0,95	0,98	0,99
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,97	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,01	2,57	3,37	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,78	2,18	2,68	3,05
13	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,76	2,14	2,62	2,98
15	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,73	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,68	2,02	2,42	2,70
60	1,67	2,00	2,39	2,66
∞	1,64	1,96	2,33	2,58

Таблица 9

Значения Q - критерия

n	P			n	P		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,99
3	0,89	0,94	0,99	7	0,43	0,51	0,64
4	0,68	0,77	0,89	8	0,40	0,47	0,58
5	0,56	0,64	0,76	9	0,37	0,44	0,53
6	0,48	0,56	0,70	10	0,34	0,41	0,48

Таблица 10

Численные значения критерия Фишера F
при доверительной вероятности $P = 0,95$

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	8	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	239,0	244,9	244,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,8	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	6,0	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,82	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,7	4,5	4,4	4,3	4,2	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,7	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,4	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,2	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	3,1	2,9	2,8	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	3,0	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,9	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,8	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,7	2,5	2,3	2,1
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,5	2,3	2,1	1,8
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	2,0	1,8	1,5	1,0

Таблица 11

Максимально допустимые абсолютные погрешности (мл)
мерной посуды 2 класса (мл)

Бюретки		Мерные колбы		Пипетки		
Номинальный объем	$\pm V$	Номинальный объем	$\pm V$	Номинальный объем	$\pm V$	
					Мора	«Две метки»
100	0,2	2000	1,0	100	0,16	0,20
50	0,1	1000	0,6	50	0,12	0,16
25	0,06	500	0,3	25	0,10	0,10
1	0,015	250	0,2	20	0,06	0,08
0,5	0,015	200	0,2	10	0,04	0,06
		100	0,2	5	0,03	0,04
		50	0,1	2	0,015	0,02
		25	0,06	1	0,015	0,02

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И РЕКОМЕНДАЦИИ	5
1.1. Условные обозначения и размерности величин.....	5
1.2. Правила вычисления. Условие значимости цифр.....	6
1.3. Чувствительность аналитических реакций.....	9
Задачи для самоконтроля	12
ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ	13
2.1. Влияние электростатических взаимодействий на поведение ионов в растворе. Ионная сила раствора. Коэффициент активности.....	14
2.2. Влияние химических факторов на равновесие. Молярная доля компонента в растворе	18
2.3. Направление химических реакций. Способы выражения констант равновесия. Ступенчатые и общие константы равновесия.....	22
Задачи для самоконтроля	24
ГЛАВА 3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ (ПРОТОЛИТИЧЕСКОЕ) РАВНОВЕСИЕ	25
3.1. Расчет $[H^+]$, $[OH^-]$, рН, рОН в растворах сильных и слабых кислот и оснований	25
3.2. Буферные растворы.....	34
3.3. Расчеты при приготовлении растворов протолитов с заданным значением рН.....	38
Задачи для самоконтроля	41
ГЛАВА 4. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	42
Задачи для самоконтроля	49
ГЛАВА 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ	50
5.1. Оценка окислительно-восстановительной способности веществ и направления окислительно-восстановительной реакции.....	50
5.1.1. Расчет стандартного потенциала полуреакции, являющейся сочетанием двух полуреакций	54
5.2. Вычисление потенциала в реальных условиях. Уравнение Нернста	55
5.3. Влияние электростатических и химических взаимодействий на величину потенциала. Формальный потенциал	56
5.3.1. Влияние ионной силы на потенциал	57
5.3.2. Влияние рН раствора на величину потенциала	57
5.3.3. Влияние комплексообразования на величину потенциала.....	59
5.3.4. Влияние образования малорастворимых соединений на потенциал.....	61

5.4. Расчеты с использованием константы равновесия окислительно-восстановительной реакции	64
5.4.1. Расчет константы равновесия по стандартным и формальным потенциалам.....	64
5.4.2. Вычисление равновесных концентраций по величине константы.....	66
5.4.3. Вычисление растворимости веществ в окислительно-восстановительной реакции	67
5.5. Расчеты с использованием ЭДС гальванического элемента	70
Задачи для самоконтроля.....	73
ГЛАВА 6. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ	
ОСАДОК – РАСТВОР.....	74
6.1. Определение условий выпадения осадка и разделения ионов.....	76
6.2. Вычисление растворимости малорастворимого электролита	80
6.2.1. Влияние ионной силы раствора на растворимость.....	83
6.2.2. Влияние одноименного иона на растворимость осадка.....	84
6.2.3. Влияние конкурирующих реакций на растворимость	85
6.2.4. Вклад молекулярной растворимости в общую растворимость.....	89
Задачи для самоконтроля.....	92
ГЛАВА 7. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИИ.....	
7.1. Гравиметрический фактор и его значение.....	95
7.2. Расчет величины навески анализируемой пробы	97
7.3. Расчет количества осадителя.....	98
7.4. Расчет потерь при промывании осадка	101
7.5. Расчет результатов анализа в гравиметрии	105
Задачи для самоконтроля.....	107
ГЛАВА 8. РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИИ	
8.1. Сущность титриметрии.....	108
8.2. Методы, приемы и способы титрования.....	109
8.3. Способы выражения концентрации растворов в титриметрии	113
8.3.1. Вычисление молярной массы эквивалента.....	114
8.3.2. Способы выражения концентрации растворов	115
8.3.3. Расчеты при приготовлении рабочих растворов и установлении их концентрации.....	117
Задачи для самоконтроля.....	120
8.4. Расчеты результатов анализа в титриметрии.....	120
Задачи для самоконтроля.....	126
8.5. Построение кривых титрования.....	127
8.5.1. Расчет кривых кислотно-основного титрования.....	130

8.5.2. Расчет кривых окислительно-восстановительного титрования.....	140
8.5.3. Расчет кривых титрования в методах осаждения	145
8.5.4. Расчет кривых титрования в методе комплексонометрии.....	147
Задачи для самоконтроля	151
8.6. Индикаторные погрешности титрования	152
Задачи для самоконтроля	162
ГЛАВА 9. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	163
9.1. Классификация и оценка погрешностей количественного анализа	163
9.2. Сравнение результатов двух методов количественного анализа....	170
9.3. Суммирование погрешностей	174
Задачи для самоконтроля	179
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	181
ПРИЛОЖЕНИЕ	183

**Шрайбман Галина Николаевна
Халфина Полина Даниловна
Булгакова Ольга Николаевна
Халиуллин Рафик Шамилович**

**РУКОВОДСТВО К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ
ПО КУРСУ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
Часть 1**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Редактор З.А. Кунашева

Подписано к печати 28.11.05. Формат 60 x 84 1/16. Печать офсетная.
Бумага офсетная №1. Печ. л. 12. Уч.-изд. л. . Тираж 300 экз. Заказ №

ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет».
650043, Кемерово, ул. Красная, 6.
Отпечатано в типографии издательства «Кузбассвузиздат».
650043, Кемерово, ул. Ермака, 7.