

Титрование многопротонных кислот

Условия титрования:

$$1) K_A > 10^{-7}$$

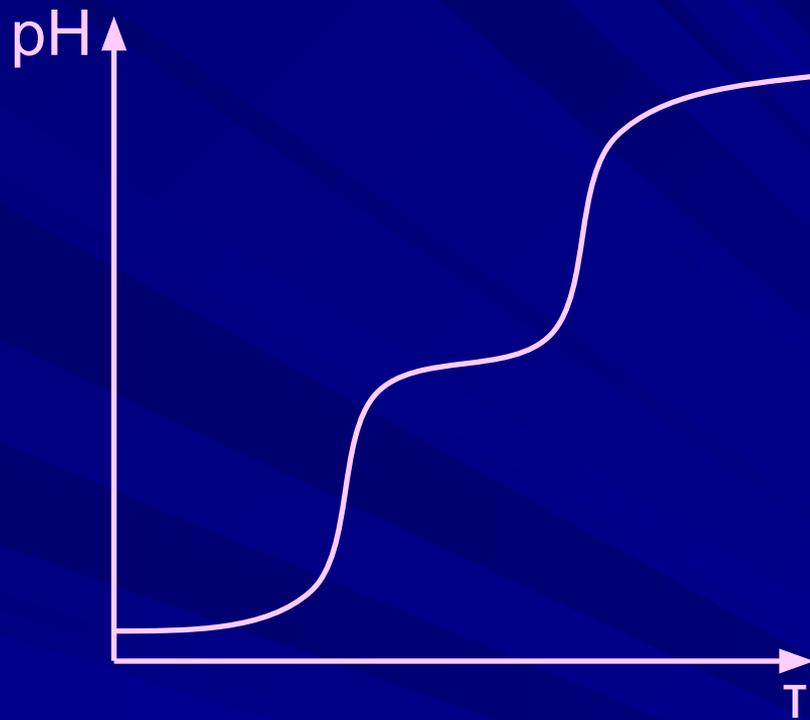
$$2) K_1/K_2 \geq 10^4 \text{ – возможно раздельное титрование кислот}$$

1. Титрование фосфорной кислоты H_3PO_4

$$K_1 = 7.1 \cdot 10^{-3}, K_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}, K_3 = 5.0 \cdot 10^{-13}$$



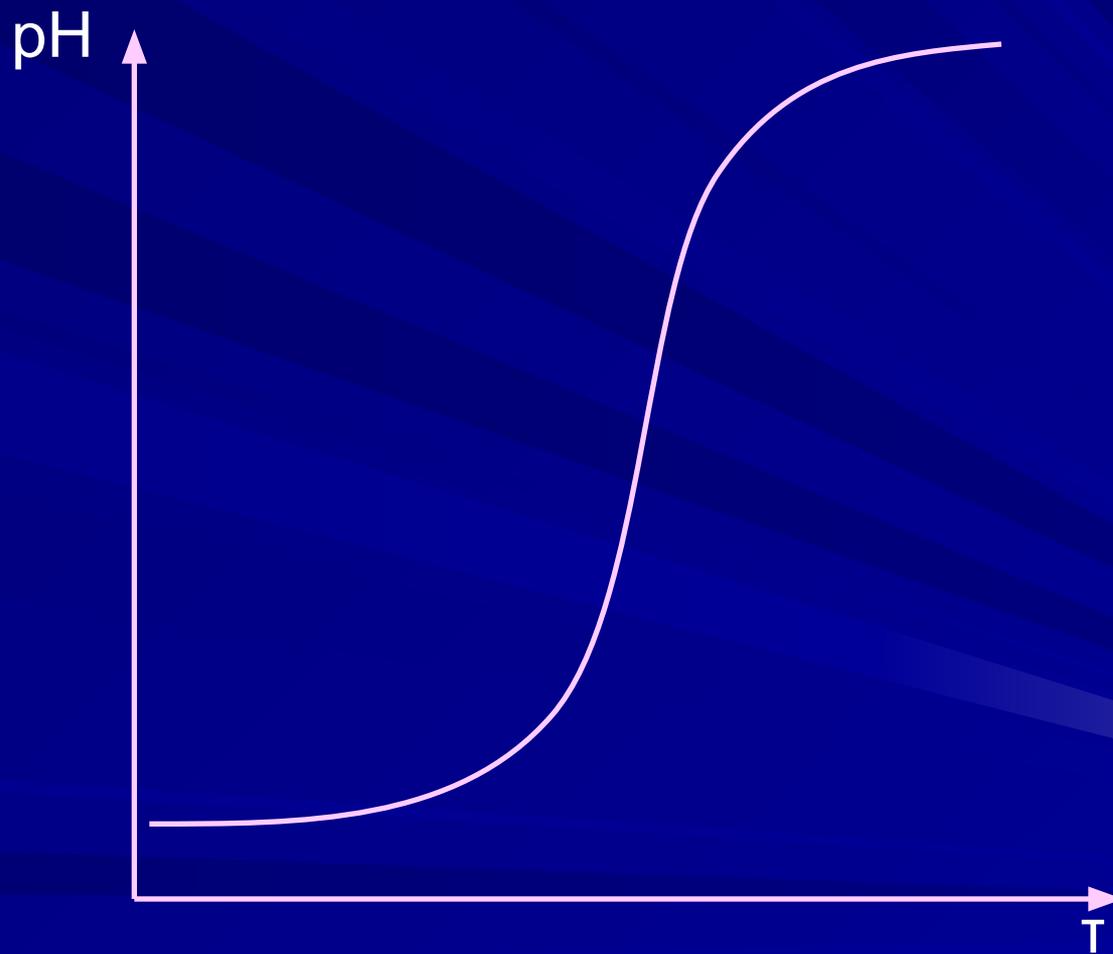
$$K_3 = 5.0 \cdot 10^{-13} < 5 \cdot 10^{-8} \text{ – титруется как двухосновная}$$



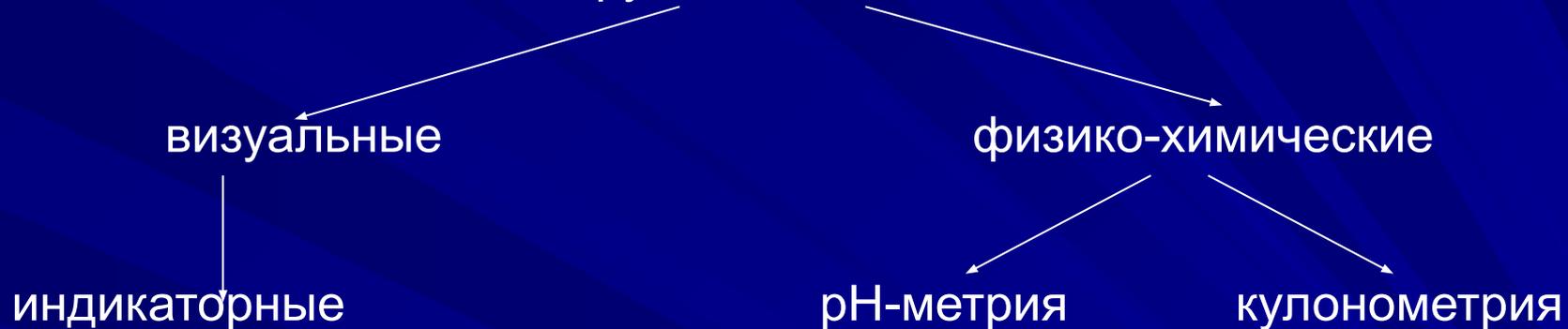
$$\begin{aligned}
 & \text{pH}_{\text{T.э.}} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} \\
 & \text{pH}_{\text{T.э.1}} = 4.68, \quad \text{pH}_{\text{T.э.2}} = 9.76 \\
 & \text{pH}_{\text{T.э.}} = \frac{4.68 + 9.76}{2} = 7.22
 \end{aligned}$$

2. Титрование лимонной кислоты $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_3$.

$$K_1 = 7.4 \cdot 10^{-4}, \quad K_2 = 1.8 \cdot 10^{-5}, \quad K_3 = 4.0 \cdot 10^{-7}$$



Способы обнаружения точки эквивалентности



Индикаторы

Одноцветные
(фенолфталеин)

Двухцветные
(метилловый-оранжевый)

Виды индикаторов

Индикатор	pK_{Ind}	ΔpH	pT Кислая	Окраска	
				Щелочная среда	среда
Метиловый-оранжевый желтая	3.36	3.1 – 4.4	3.7	красная	
Метиловый-красный	5.00	4.4 – 6.2	5.3	красная	желтая
Бромтимоловый синий	7.30	6.0 – 7.6	6.8	желтая	синяя
Фенолфталеин	9.53	8.2 – 9.8	8.8	бесцветная	малиновая

Окислительно – восстановительное титрование (редоксиметрия)

Реакция восстановления:



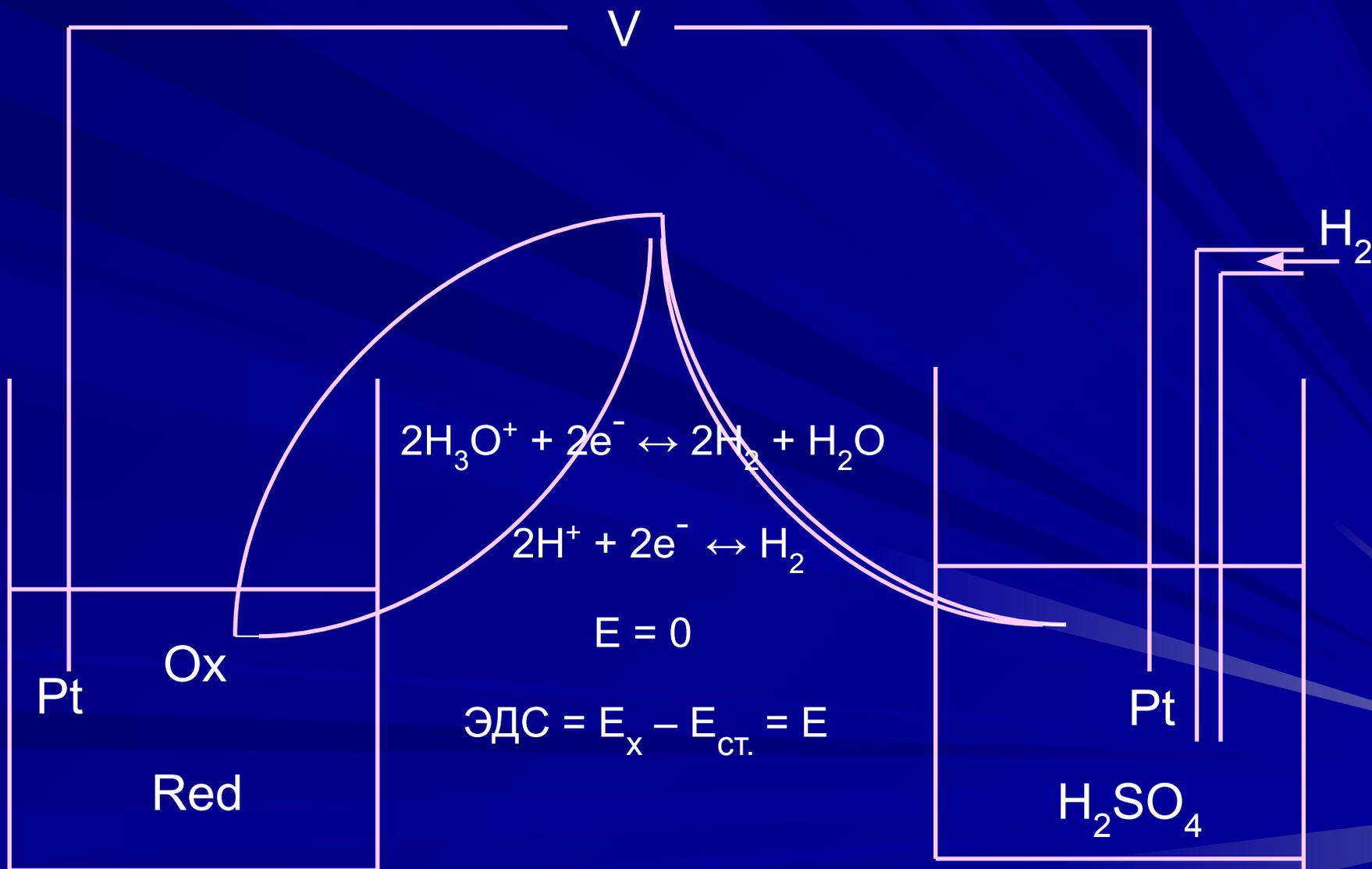
Реакция окисления:



Окислительно – восстановительная реакция:



Гальванический элемент



Уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Если $RT/F = \text{const}$, то величина $[2.3 \cdot T \cdot e]/F$ составляет:

- 0.058 при 20°C

- 0.059 при 25°C

- 0.060 при 30°C

При 25°C (н.у.) реальный ОВ-потенциал (E):

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Если $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$ моль/л, то $E = E^0$ – стандартный ОВ-потенциал – справочная величина

Пример.

ОВ - процесс	E^0 , В
$F_2 + 2e^- \leftrightarrow 2F^-$	2.87
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Fe^{3+} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	0.77
$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0$	0.15
$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0.0
$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe^0$	- 0.44
$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn^0$	- 0.76

Условия протекания ОВ-реакций

$$\text{Ox}_1 + n_1 e^- \rightarrow \text{Red}_1, \quad n_1, \quad E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox1}}}{a_{\text{Red1}}}$$

$$\text{Ox}_2 + n_2 e^- \rightarrow \text{Red}_2, \quad n_2, \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0.059}{n_2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox2}}}{a_{\text{Red2}}}$$

Вычитаем из первого уравнения второе:



$$K = \frac{a_{\text{Red1}}^{n_2} \cdot a_{\text{Ox2}}^{n_1}}{a_{\text{Ox1}}^{n_2} \cdot a_{\text{Red2}}^{n_1}}$$

$$E_1 = E_2:$$

$$E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox1}}}{a_{\text{Red1}}} = E_2^0 + \frac{0.059}{n_2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox2}}}{a_{\text{Red2}}}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0.059}{n_1 \cdot n_2} \cdot (n_1 \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox2}}}{a_{\text{Red2}}} - n_2 \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox1}}}{a_{\text{Red1}}}) = \frac{0.059}{n_1 \cdot n_2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox2}} \cdot a_{\text{Red1}}}{a_{\text{Ox1}} \cdot a_{\text{Red2}}}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0.059}{n_1 \cdot n_2} \cdot \lg K; \quad \lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n_1 \cdot n_2}{0.059}$$

$K > 1$, если $E_1^0 - E_2^0 > 0$ - реакция протекает слева направо

$K = 1$, если $E_1^0 = E_2^0$ - система находится в состоянии равновесия

$K < 1$, если $E_1^0 - E_2^0 < 0$ - реакция протекает справа налево

Примеры.



MnO_4^- - ион окисляет все ионы, а Fe^{3+} - ион - только I^- - ион.