

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«Кемеровская государственная медицинская академия  
Министерства здравоохранения Российской Федерации»  
Кафедра физической, коллоидной, аналитической и органической химии

# **РАСЧЕТ КРИВЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ**

Рекомендуется Учебно-методическим объединением  
по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России  
в качестве учебного пособия по дисциплине  
**«аналитическая химия»** для студентов,  
обучающихся по специальности 040500 — «фармация»

Кемерово 2004

ББК 24.4  
УДК 543(07)  
Б-336

Б-336 Башмаков А.С. Расчет кривых кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования. Учебное пособие по дисциплине «аналитическая химия» для студентов фармацевтических и химических специальностей вузов. – Кемерово: КемГМА, 2004 – 50 с.

ISBN 5-8151-0010-2

Учебное пособие содержит основные сведения, необходимые для расчета и анализа кривых кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования, расчета индикаторных ошибок титрования, а также соответствующие методические рекомендации для выполнения индивидуальных заданий на построение кривых титрования.

Содержание учебного пособия соответствует примерной программе по дисциплине «аналитическая химия» для специальности 040500 — «фармация», утвержденной Департаментом образовательных программ и стандартов профессионального образования Минобразования России в 2002 г.

Пособие предназначено для студентов фармацевтических и химических специальностей, изучающих аналитическую химию; будет полезно преподавателям аналитической химии.

Рецензенты:

кафедра аналитической химии Кемеровского госуниверситета  
(зав. кафедрой д.х.н. проф. Невоструев В.А.),

д.х.н. проф. Трясунов Б.Г.

(Кузбасский государственный технический университет)

ББК 24.4

ISBN 5-8151-0010-2

© Башмаков А.С., 2004

© ГОУ ВПО КемГМА МЗ РФ, 2004

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	4
Введение .....	8
Глава 1. Расчет кривой кислотно-основного титрования .....	9
Глава 2. Расчет кривой окислительно-восстановительного титрования .....	22
Глава 3. Индикаторные ошибки титрования (примеры расчета) .....	31
3.1. Расчет индикаторных ошибок кислотно-основного титрования .....	31
3.2. Расчет индикаторных ошибок окислительно- восстановительного титрования .....	36
Приложение 1. Приведение формул для расчета рН протолитов к каноническому квадратному уравнению .....	40
Приложение 2. Расчет концентрации реагентов в процессе титрования двухосновной кислоты или двухкислотного основания .	41
Приложение 3. Расчет ОВ потенциала в ТЭ при титровании раствора йода раствором тиосульфата натрия .....	42
Приложение 4. Расчет индикаторной ошибки титрования раствора йода раствором тиосульфата натрия с ОВ индикатором .....	44
Приложение 5. Примерные варианты индивидуальных заданий на рас- чет и анализ кривых кислотно-основного титрования ....	46
Приложение 6. Примерные варианты индивидуальных заданий на рас- чет и анализ кривых окислительно-восстановительного титрования .....	48
Литература .....	50

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Расчет и анализ кривых титрования традиционно является обязательной формой самостоятельной работы студентов при изучении курса аналитической химии. Несмотря на то, что в практике химического анализа необходимость в построении кривой титрования возникает редко, подобные задания оказываются очень полезными для понимания основных принципов и теоретических основ титриметрии.

Построение кривых кислотно-основного и окислительно-восстановительного (ОВ) титрования требует от студента знаний по многим важным темам курса аналитической химии: основы титриметрического анализа, расчет рН растворов протолитов, титрование многоосновных кислот и смеси протолитов, ОВ равновесие, ОВ потенциалы и уравнение Нернста, принципы подбора кислотно-основных и ОВ индикаторов, индикаторные ошибки титрования. При изучении этих тем преподаватель может ориентировать студентов на то, что их соответствующие знания будут востребованы и оценены при выполнении заданий на построение кривых титрования.

Однако в учебной литературе методика расчета кривых титрования описана, как правило, очень кратко и на простейших конкретных примерах, которые не могут заменить общего универсального подхода. При этом многие детали расчета кривых титрования реальных веществ, не совпадающих с хрестоматийными примерами, остаются для студентов неясными.

При анализе кривых кислотно-основного титрования в большинстве случаев рассматривается расчет кривой титрования только одноосновных сильной и слабой кислот. Для расчета рН используются только приближенные формулы, причем, как правило, без анализа их применимости для конкретного расчета.

При построении кривых ОВ титрования часто для упрощения расчетов активность ионов  $H^+$  произвольно принимают равной единице, несмотря на то, что влияние рН на ОВ потенциалы непременно рассматривают во всех учебниках. Для простоты изложения принято рассматривать только те полуреакции, в которых стехиометрические коэффициенты перед окисленной и восстановленной формами вещества равны единицы.

Настоящее учебное пособие призвано дополнить учебники и практикумы по аналитической химии подробными сведениями и формулами для расчета кривых кислотно-основного и ОВ титрования, а также для оценки соответствующих индикаторных ошибок титрования.

Практика показывает, что расчет индикаторных ошибок титрования, описанный в учебной литературе лишь для некоторых частных случаев, представляет для студентов определенные сложности. Поэтому, несмотря на то, что выбор индикатора и расчет индикаторной ошибки рассматриваются при описании соответствующих кривых титрования, отдельная глава пособия посвящена анализу конкретных примеров определения индикаторных ошибок титрования.

## ВВЕДЕНИЕ

Кривая титрования — функциональная зависимость параметра ( $Y$ ), отражающего концентрацию определяемого вещества, титранта или продукта реакции, от переменной величины ( $X$ ), связанной с количеством добавленного титранта. Кривая титрования отражает изменения свойств раствора в процессе титрования.

Если в качестве параметра  $Y$  используют логарифм концентрации (или величину, пропорциональную этому логарифму), то получают логарифмическую кривую титрования. Если же в качестве параметра  $Y$  используют концентрацию или пропорциональную ей величину, то получают линейную кривую титрования. Чаще используют кривые титрования в логарифмической форме.

В качестве параметра  $X$  обычно используют объём добавленного титранта или степень оттитрованности.

Цели построения кривых титрования:

1. Оценка возможности титриметрического определения по наличию, величине и числу скачков титрования.
2. При наличии нескольких ТЭ выбор ТЭ, до которой оптимально проводить титрование.
3. Выбор индикатора.
4. Оценка погрешности титрования с выбранным индикатором.
5. Определение ТЭ.

Наибольший интерес при анализе кривой титрования представляет наличие, количество и величина скачков титрования — участков, где параметр  $Y$  резко изменяется при малом изменении  $X$ . Скачок титрования соответствует максимальному значению первой производной  $\frac{dY(X)}{dX}$ , при котором вто-

рая производная, соответственно, обращается в нуль:  $\frac{d^2Y(X)}{dX^2} = 0$ . Каждый

скачок титрования соответствует точке эквивалентности — моменту титрования, при котором к определяемому веществу добавлено стехиометрическое количество титранта.

Вид кривой титрования связан с фундаментальными характеристиками химического равновесия: числом отдельных стадий химической реакции и их константами равновесия. Чем больше константа равновесия реакции, тем больше скачок титрования и тем легче подобрать индикатор.

При титровании систем с несколькими ТЭ условием наличия нескольких различимых скачков титрования является значительное различие (не менее, чем на три порядка) констант равновесия отдельных стадий титрования.

## Глава 1

### РАСЧЕТ КРИВОЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Кривая кислотно-основного титрования — зависимость рН раствора от объёма добавленного титранта или степени оттитрованности.

Есть два основных метода расчета кривой кислотно-основного титрования. Первый метод основан на описании полной кривой титрования единственной непрерывной функцией. Этот метод наиболее точный. Однако в этом случае функция для описания полной кривой титрования оказывается достаточно сложной, поэтому ее расчет без использования специальной компьютерной программы очень трудоёмок.

Второй метод основан на описании полной кривой титрования несколькими функциями, каждая из которых определена только на одном из этапов титрования (до ТЭ, в ТЭ, после ТЭ). В этом случае для расчета рН раствора на каждом из этапов титрования используют очень простые приближенные формулы. Этот метод из-за своей простоты и наглядности чаще всего используют в учебных целях. Однако использование приближенных формул для расчета рН очень близко к ТЭ может приводить к неудовлетворительным результатам.

#### Порядок расчета кривой титрования

1. Определить, какой тип протолита (кислота, основание, амфолит) представляет собой определяемое вещество.
  - 1.1. При титровании солей в качестве протолитов следует рассматривать ионы, образующиеся при диссоциации соли. Катионы обладают кислотными, а анионы — основными свойствами.
  - 1.2. Протолизу не подвергаются катионы, образующие сильные основания ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), и, соответственно, являющиеся очень слабыми кислотами (слабее  $\text{H}_2\text{O}$ ). Аналогично, протолизу не подвергаются анионы сильных кислот ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ), которые представляют собой очень слабые основания (слабее  $\text{H}_2\text{O}$ ). Присутствие указанных ионов практически не влияет на рН раствора. Таким образом, протолитические свойства соли определяет катион слабого основания или/и анион слабой кислоты.
2. Выбрать титрант. Для титрования кислот используют сильное основание (щелочь), для титрования оснований — сильную кислоту.
  - 2.1. Из всех возможных титрантов по практическим соображениям обычно используют растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ .
  - 2.2. Если определяемое вещество — амфолит, то необходимо определить, какие свойства, кислотные или основные, у этого вещества выражены сильнее. Соответственно, амфолит следует титровать как кислоту, либо как основание. Для оценки кислотных и основных свойств ам-

## Глава 2

### РАСЧЕТ КРИВОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

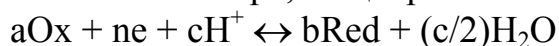
Кривая окислительно-восстановительного титрования — зависимость потенциала системы от объема добавленного титранта или степени оттитрованности.

Расчет кривой ОВ титрования основан на уравнении Нернста, которое, если подставить численное значение  $R \cdot T / F$  при 25°C и активности частиц принять равными их молярной концентрации, принимает вид

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} = E^{\circ} + \frac{0,05916}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b},$$

где  $E$  — реальный ОВ потенциал;  $E^{\circ}$  — стандартный ОВ потенциал, В;  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8,3143 Дж/(моль·К);  $F$  — постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль;  $T$  — абсолютная температура, К;  $n$  — число электронов, участвующих в ОВ процессе  $a\text{Ox} + ne \leftrightarrow b\text{Red}$ ;  $a$  и  $b$  — соответствующие стехиометрические коэффициенты;  $[\text{Ox}]$  и  $[\text{Red}]$  — равновесные молярные концентрации окислителя (окисленной формы) и восстановителя (восстановленной формы), соответственно.

Если в полуреакции дополнительно участвуют какие-либо частицы, например, ионы водорода, то их концентрации в степенях соответствующих стехиометрических коэффициентов также входят в уравнение Нернста. Под логарифмом оказывается выражение, формально подобное выражению константы равновесия на основании закона действующих масс, хотя понятие константы равновесия для полуреакции не имеет физического смысла (или, по меньшей мере, общепринятой трактовки). Например, для процесса

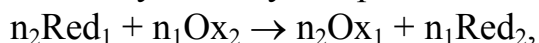


уравнение Нернста принимает вид

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a \cdot [\text{H}^+]^c}{[\text{Red}]^b}.$$

Концентрации твердых веществ, металлов и растворителя (воды) в уравнение Нернста не входят, так как их активности принимают равными единице.

В ОВ реакции всегда участвуют две ОВ пары  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  и  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ . Тогда общую схему ОВ реакции можно представить так



где  $n_1$  ( $n_2$ ) — число электронов, принятых  $\text{Ox}_1$  ( $\text{Ox}_2$ ) и, соответственно, отданных  $\text{Red}_1$  ( $\text{Red}_2$ ). Каждая из участвующих в реакции ОВ пар характеризуется своим ОВ потенциалом ( $E_1$  и  $E_2$ ). После добавления каждой порции титранта в системе быстро устанавливается равновесие, что приводит к выравниванию потенциалов обеих ОВ пар, т.е.  $E_1 = E_2 = E$ . Поэтому для расчета ОВ потенциала системы в момент равновесия можно в принципе использовать любую из двух участвующих в реакции ОВ пар. Однако, при расчете кривой титро-



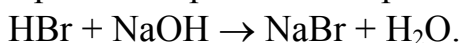
## Глава 3

### ИНДИКАТОРНЫЕ ОШИБКИ ТИТРОВАНИЯ (Примеры расчета)

#### 3.1. Расчет индикаторных ошибок кислотно-основного титрования

**Пример 3.** Рассчитать индикаторную ошибку титрования 0,100 М раствора HBr 0,100 М раствором NaOH с индикатором «фенолфталеин».

1. Уравнение реакции титрования:



2. Определим pH раствора в ТЭ.

В ТЭ раствор содержит только NaBr (точнее ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Br}^-$ ). Ион  $\text{Na}^+$  является очень слабой кислотой (слабее  $\text{H}_2\text{O}$ ), а ион  $\text{Br}^-$  — очень слабым основанием (слабее  $\text{H}_2\text{O}$ ). Поэтому присутствие этих ионов практически не влияет на pH раствора, который равен pH чистой воды. Следовательно,  $\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 7$ .

3. Интервал перехода индикатора «фенолфталеин» 8,2...10 [1]. В конечной точке титрования  $\text{pH} = \text{pT} = (8,2 + 10)/2 = 9,1$ .

4.  $\text{pH}_{\text{ТЭ}} < \text{pT}$  ( $7 < 9,1$ ), следовательно, в конечной точке титрования более основная среда, чем в ТЭ (избыток сильного основания NaOH) — реализуется гидроксильная ошибка титрования (табл. 4). Раствор перетитрован — знак ошибки «+».

$$5. \text{OT}\% = \frac{10^{\text{pT}-14} \cdot (V_{\text{A}} + V_{\text{B}})}{C_{\text{A}}(0) \cdot V_{\text{A}}} \cdot 100\%.$$

Используя основное уравнение титриметрии, легко выразить отношение объёмов через концентрации определяемого вещества и титранта.

$$C_{\text{A}}(0) \cdot V_{\text{A}} = C_{\text{B}}(0) \cdot V_{\text{B}},$$

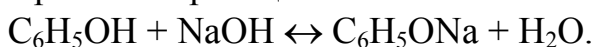
$$\frac{V_{\text{A}} + V_{\text{B}}}{C_{\text{A}}(0) \cdot V_{\text{A}}} = \frac{V_{\text{A}} + C_{\text{A}}(0) \cdot V_{\text{A}} / C_{\text{B}}(0)}{C_{\text{A}}(0) \cdot V_{\text{A}}} = \frac{1 + C_{\text{A}}(0) / C_{\text{B}}(0)}{C_{\text{A}}(0)} = \frac{C_{\text{A}}(0) + C_{\text{B}}(0)}{C_{\text{A}}(0) \cdot C_{\text{B}}(0)}.$$

$$\text{OT}\% = 10^{\text{pT}-12} \cdot \frac{C_{\text{A}}(0) + C_{\text{B}}(0)}{C_{\text{A}}(0) \cdot C_{\text{B}}(0)} = 10^{7-12} \cdot \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \cdot 0,1} = 2 \cdot 10^{-4}\%.$$

6. Индикаторная ошибка титрования по абсолютной величине меньше 0,2%, поэтому индикаторная ошибка не превышает других ошибок титрования (в первую очередь, ошибки измерения объёма) и индикатор можно использовать при титровании.

**Пример 4.** Рассчитать индикаторную ошибку титрования 0,0500 М раствора фенола 0,200 М раствором NaOH с индикатором «фенолфталеин».

1. Уравнение реакции:



2. Определим pH раствора в ТЭ.

В ТЭ раствор содержит фенолят натрия (ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ). Ион  $\text{Na}^+$  является очень слабой кислотой (слабее  $\text{H}_2\text{O}$ ). Соответственно, присутствие  $\text{Na}^+$  практически не влияет на pH раствора. Ион  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  является слабым



## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### Приведение формул для расчета рН протолитов к каноническому квадратному уравнению

Большинство формул для расчета концентрации ионов водорода или гидроксид-ионов, определяющих рН раствора, легко представить в виде квадратного уравнения.

Уравнение

$$a \cdot x^2 + b \cdot x + c = 0$$

имеет два корня, рассчитываемых по формуле

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4 \cdot a \cdot c}}{2 \cdot a}.$$

Если квадратное уравнение привести к виду

$$x^2 + p \cdot x + q = 0,$$

то его корни вычисляются как

$$x_{1,2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}.$$

При расчете рН физический смысл имеет только один положительный корень.

Таблица 8

Преобразование формул для расчета рН протолитов  
в уравнение  $x^2 + p \cdot x + q = 0$

Протолит	$x = F(x)$	$p$	$q$
Слабые: кислота ( $x \equiv [\text{H}^+]$ , $K \equiv K_A$ ), основание ( $x \equiv [\text{OH}^-]$ , $K \equiv K_B$ )	$x = \sqrt{K \cdot (C - x)}$	$K$	$-K \cdot C$
Буферная система. Кислая среда ( $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ , $x \equiv [\text{H}^+]$ )	$x = K_A \cdot \frac{C_{\text{HA}} - x}{C_A + x}$	$C_A + K_A$	$-K_A \cdot C_{\text{HA}}$
Буферная система. Щелочная среда ( $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$ , $x \equiv [\text{OH}^-]$ )	$x = K_B \cdot \frac{C_A - x}{C_{\text{HA}} + x}$	$C_{\text{HA}} + K_B$	$-K_B \cdot C_A$
Две кислоты (основания): сильная(ое) (1) и слабая(ое) (2) Для кислот: $x \equiv [\text{H}^+]$ , $K_2 \equiv K_{A2}$ . Для оснований: $x \equiv [\text{OH}^-]$ , $K_2 \equiv K_{B2}$	$x = C_1 + K_2 \cdot \frac{C_1 + C_2 - x}{x}$	$K_2 - C_1$	$-K_2 \cdot (C_1 + C_2)$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
2. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2 т. Т 1. – М.: Мир, 1979. – 480 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1999. – 494 с.
4. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. – М.: Химия, 1979. – 624 с.
5. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. – М.: Мир, 1997. – 424 с.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высш. шк., 2001. – 559 с.

*Учебное издание*

Башмаков Александр Сергеевич

### РАСЧЕТ КРИВЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Редактор *Подолужная Н.В.*

Набор, корректура, оригинал-макет — *автор*

---

Лицензия ЛР №21244 от 22.09.97. Подписано к печати 21.01.2004. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,92. Тираж 300 экз.

---

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«Кемеровская государственная медицинская академия Министерства здравоохранения РФ»,  
650029, Кемерово, ул. Ворошилова, 22А