

Лекция 4

Теоретические основы осадительного титрования

Часть 1

***Гетерогенное равновесие
осадок - насыщенный раствор***

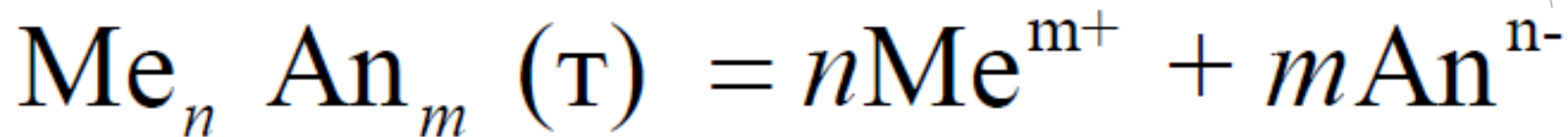
В аналитической химии, помимо гомогенных систем, используются **гетерогенные системы**.

Прежде всего это **реакции осаждения** в которых существует **равновесие** между **осадком**, образующимся при осаждении, и **раствором**, соприкасающимся с осадком соответствующего вещества.

Насыщенный раствор - раствор, находящийся в **динамическом равновесии** с соответствующей твердой фазой.

В насыщенном растворе скорость растворения осадка, **равна** скорости осаждения растворенных ионов на поверхности.

Количественно равновесие осадка с его насыщенным раствором:



Константа равновесия

$$K^\circ = \frac{a_{\text{Me}}^n \cdot a_{\text{An}}^m}{a_{\text{Me}_n \text{An}_m}}$$

Активность твердого соединения постоянна, поэтому она может быть включена в константу:

$$K_S^\circ = K^\circ \cdot a_{\text{Me}_n\text{An}_m} = a_{\text{Me}}^n \cdot a_{\text{An}}^m$$

K_S° - *термодинамическое произведение растворимости*, или *произведение активности*

Связь активности с коэффициентом активности и ионной силой раствора

$$a = c \cdot \gamma \quad \lg \gamma = \frac{-0.5 z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

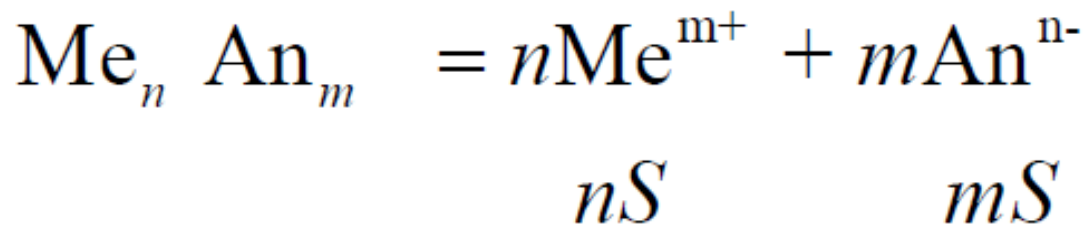
Для **приближенных расчетов** вместо активностей можно использовать **равновесные концентрации ионов** малорастворимого соединения в его насыщенном растворе.

K_s - *произведение растворимости*, или *концентрационное произведение растворимости*

$$K_s(\text{Me}_n\text{An}_m) = [\text{Me}]^n [\text{An}]^m$$

Растворимость (S) - это равновесная концентрация вещества в его насыщенном растворе.

Если в растворе находятся только ионы осадка **S (моль/л)**.

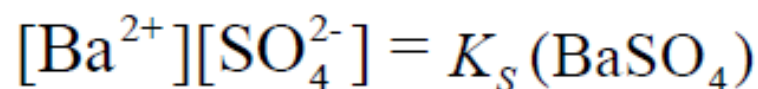


$$K_s = (nS)^n \cdot (mS)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m}$$

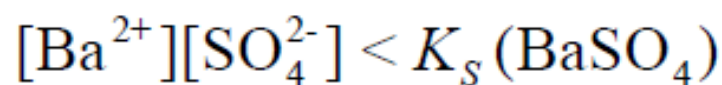
$$S = \sqrt[n+m]{\frac{K_s}{n^n m^m}}$$

Условие выпадения осадка

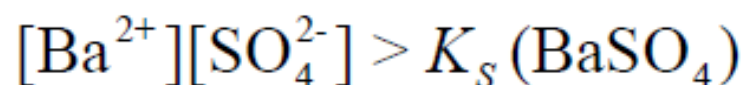
Насыщенный раствор - произведение концентраций его ионов достигает величины произведения растворимости.



Ненасыщенный раствор - концентрация растворенного вещества ниже, чем в насыщенном, а ионное произведение меньше произведения растворимости:



Пересыщенный раствор - ионное произведение превысит произведения растворимости, то процесс осаждения будет преобладать над процессом растворения и часть вещества выделится из раствора в твердую фазу.



Малорастворимый электролит будет осаждаться до тех пор, пока ионное произведение не станет равным произведению растворимости осадка.

Затем устанавливается равновесие между осадком и раствором, и осаждение прекращается.

Не существует веществ, абсолютно не растворимых в воде. При осаждении в растворе всегда остается какое-то количество ионов, отвечающих величине произведения растворимости.

Практически полное осаждение - количество ионов ($< 10^{-6}$ моль/л) и выполнению последующих аналитических реакций не мешает.

Факторы, влияющие на растворимость

► Температура

Процесс растворения эндотермический, необходимы большие затраты энергии для разрушения кристаллической решетки.

Повышение температуры ведет к увеличению растворимости.

► Влияние растворителя

Подобное растворяется в подобном

► Влияние сильных электролитов

1. *Не имеющего* общего иона с осадком

Солевой эффект - присутствие сильного электролита, *не имеющего* с осадком одноименного иона, *увеличивает растворимость* за счет снижения активности ионов в растворе.

2. *Имеющего* общий ион с осадком

Растворимость осадка *уменьшается* вследствие увеличения концентрации одного из ионов малорастворимого соединения в растворе.

Факторы, влияющие на полноту осаждения

- ▶ *Растворимость осаждаемого соединения*

Осаждение будет **более полным**, чем **менее растворимо** то соединение, в виде которого осаждается данный ион.

- ▶ *Влияние осадителя*

Полуторный избыток осадителя

► Дробное (фракционированное) осаждение

Осаждение ионов из их смеси происходит в той последовательности, в какой достигаются произведения растворимости малорастворимых электролитов, образующихся при действии того или иного реактива.

► Значение pH раствора

Для малорастворимых гидроксидов.

Важно знать pH начала и конца осаждения, чтобы знать выпадет ли осадок и будет ли его осаждение практически полным.

Часть 2

Основы осадительного титрования

Тип реакции - реакция осаждения

Титрант - осадитель

Определяемое - осаждаемое вещество

Наиболее широкое применение:

Аргентометрическое

титрант - AgNO_3 ;

Тиоцианатометрическое

титрант - NH_4SCN ;

Меркурометрическое

титрант - $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$;

Требования к реакциям осаждения:

- осадок должен быть практически нерастворимым, растворимость не должна превышать 10^{-5} моль/л
- выпадение осадка должно происходить достаточно быстро
- результаты титрования не должны искажаться явлениями адсорбции (соосаждения)
- должна быть возможность фиксирования точки эквивалентности при титровании

Кривые осадительного титрования

Кривые титрования представляют собой **зависимость** изменения **концентрации** определяемого вещества в титруемой смеси от **объема** добавленного титранта.

Концентрации представляют в виде

$$pA_n^- = - \lg[A_n^-] \quad (pCl^- = - \lg[Cl^-])$$

или

$$pK^+ = - \lg[K^+] \quad (pAg^+ = - \lg[pAg^+])$$

1. до начала титрования

определяется исходной концентрацией ионов определяемого вещества

2. до точки эквивалентности

определяется концентрацией ионов определяемого вещества, не прореагировавших с титрантом

3. в точке эквивалентности

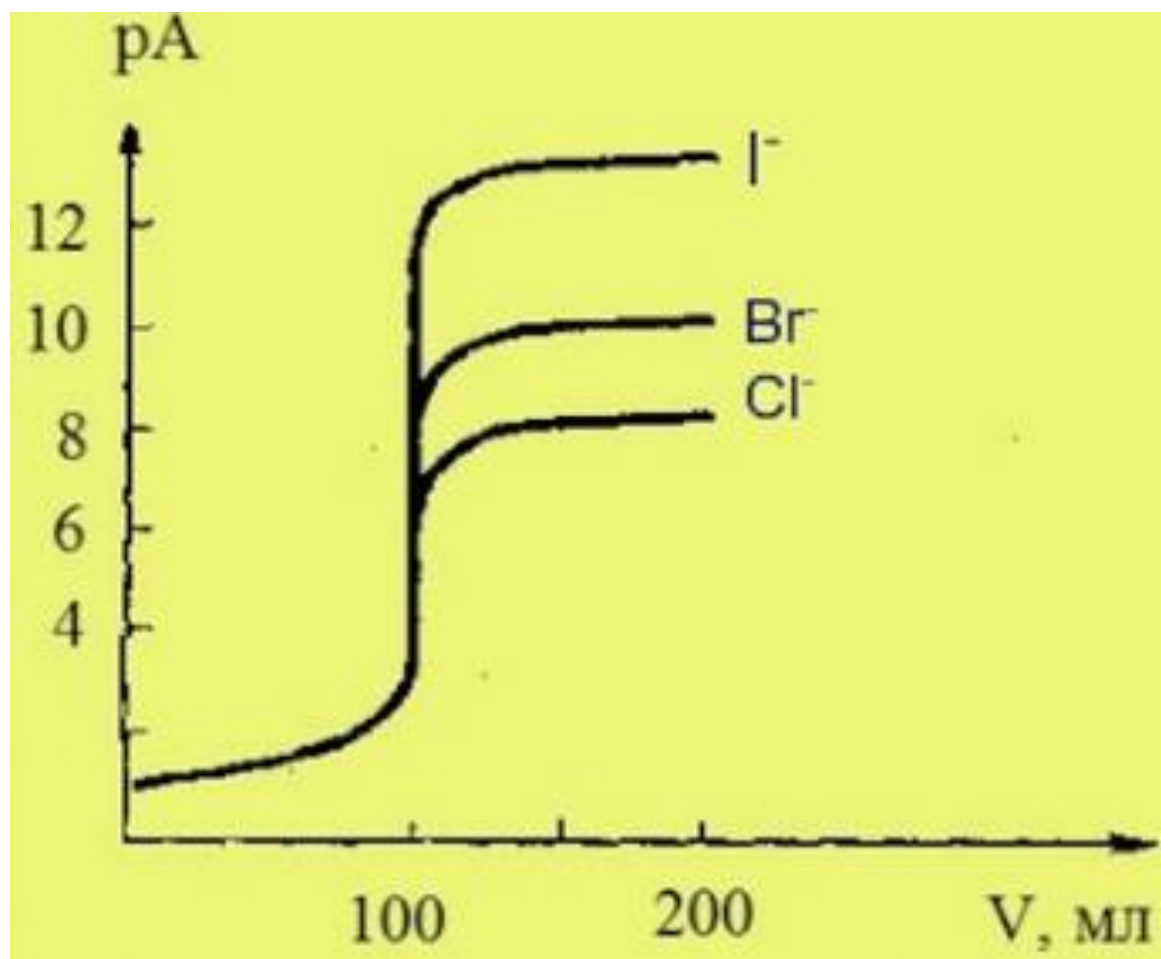
все определяемые ионы осадились, концентрация малорастворимого соединения определяется растворимостью осадка

4. после точки эквивалентности

концентрация определяемого иона будет определяться растворимостью малорастворимого соединения в присутствии избытка титранта

Кривые титрования

определения галогенов аргентометрией



Факторы влияющие на величину скачка

- **Концентрация определяемого иона и титранта**

Чем больше концентрация, тем больше скачок

- **Растворимость осадка**

Чем больше растворимость (K_s) тем меньше скачок

- **Температура**

Чем выше температура, тем больше растворимость и меньше скачек

- **Ионная сила раствора**

Чем выше ионная сила раствора, тем выше растворимость и меньше скачок

Способы фиксации точки эквивалентности

Осадительные индикаторы

Образуют с титрантом цветные осадки.

Условия:

- осадок титранта В с индикатором Ind должен быть **более растворимым**, чем осадок титранта с определяемым веществом А, т. е. $S_{В Ind} > S_{В А}$;

Иначе титрант образует цветной осадок с индикатором в начале процесса титрования

- осадок с индикатором **должен образовываться** в пределах скачка титрования.

Иначе возрастает погрешность определения.

Адсорбционные индикаторы

Индикаторы (*флуоресцин и эозин*) в растворах диссоциируют, образуя легко поляризуемые окрашенные ионы, которые адсорбируются осадками, образующимися при титровании.

Адсорбция окрашенного индикатора поверхностью осадка приводит к изменению его окраски.

Флуоресцин в растворе **зелено-желтый**, на поверхности осадка **розовый**.

Металлохромные индикаторы

Дают с титрантом цветной комплекс.

Устойчивость этого комплекса **должна быть меньше**, чем устойчивость осадка с определяемым компонентом, получающегося при осадительном титровании, иначе комплекс будет образовываться раньше осадка.

Из металлохромных индикаторов **соли железа (III)**.

Применение ионов Fe^{3+} в качестве индикатора основано на способности Fe^{3+} образовывать с SCN^- -ионами растворимые в воде комплексные ионы, окрашенные в интенсивно красный цвет.