497-506. Построить кривую изменения потенциалов при 200С в процессе титрования указанных ниже систем. При титровании методом кислотно-основным используют хингидронный и 0,1 N каломельный электрод, при титровании методом окисления-восстановления—платиновый и насыщенный каломельный электрод (табл.28).

Таблица 28.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № задачи | Титруемый раствор | Титрант |
| 499 | 1N H3AsO4 | 1N KOH (все скачки титрования) |

Титрование мышьяковой кислоты гидроксидом калия основано на ступенчатой реакции нейтрализации:

H3AsO4 + КОН = КH2AsO4 + Н2О

КH2AsO4 + КОН = К2HAsO4 + Н2О

К2HAsO4 + КОН = К3AsO4 + Н2О

Изменение потенциала системы при потенциометрическом титровании зависит от рН среды и определяется индикаторным хингидронным электродом, а общий потенциал системы равен разнице между потенциалом электрода сравнения и индикаторным электродом:

Е = φинд - φср

Потенциал хингидронного электрода зависит от рН среды:

φинд = φ0инд – 0,059рН

Потенциал электрода сравнения (в данном случае 0,1 N каломельного электрода) постоянен и равен:

φср = φ0(0.1н Hg2Cl2/Hg) = 0,3369 В.

Стандартный потенциал хингидронного электрода равен:

φ0инд = 0,6992 В

Получаем:

Е = 0,6992 – 0,059рН – 0,3369 = 0,3623 – 0,059рН

Для построения кривой титрования проанализируем процесс титрования и проведем расчет рН растворов в разные моменты титрования.

Мышьяковая кислота – слабая кислота, ее значения констант диссоциации равны:

Ка1 = 6\*10-3 рКа1 = 2,22

Ка2 = 1,05\*10-7 рКа2 = 6,98

Ка3 = 2,95\*10-12 рКа3 = 11,53

рН исходного раствора определяется концентрацией ионов водорода, образующихся на первой ступени диссоциации мышьяковой кислоты.

Н3AsО4 = Н2AsО4- + Н+

Диссоциация по второй и третьей ступеням подавлена; ее вкладом в общую кислотность раствора можно пренебречь.

В этом случае расчет рН ведется по формуле для одноосновной кислоты:

рН = ½\*(pKa – lgCн)

Следовательно, начальное значение рН раствора равно:

рН = ½\*(2,22 – lg(1)) = 1,11

Следовательно, потенциал системы в начальный момент времени равен:

Е = 0,3623 – 0,059\*1,11 = 0,2968 В

Во всех последующих точках на кривой титрования до первой точки эквивалентности расчет рН ведут для буферной системы (смесь Н3AsО4 и ее соли KH2AsО4)

рН = рКа- lg(Скисл/Ссоль)

Концентрация оставшейся мышьяковой кислоты в растворе вычисляется по формуле



а концентрация дигидроарсената калия – по формуле



Считаем, что оттитровывается 100 мл кислоты, тогда объем щелочи в первой точке эквивалентности равен:

С(КOH)\*V(КOH) = C(Н3AsО4)\*V(Н3AsО4)

V(KOH) = C(Н3AsО4)\*V(Н3AsО4)/ С(KOH) = 1\*100/1 = 100 мл.

Найдем значения ЭДС раствора при добавлении 25%; 50%, 75%, 90%, 99%, щелочи. (то есть расчет рН недотитрованной кислоты)

V(КOH) = 25% = 100\*0,25 = 25 мл

C(Н3AsО4) = 100\*1 – 1\*25 / (100 + 25) = 0,6 моль/л

C(KH2AsО4) = 1\*25/(100 + 25) = 0,2 моль/л

рН = 2,22 – lg(0,6/0,2) = 2,22 – 0,477 = 1,743

Е = 0,3623 – 0,059\*1,743 = 0,2595 В

V(КOH) = 50% = 100\*0,5 = 50 мл

C(Н3AsО4) = 100\*1 – 1\*50 / (100 + 50) = 0,33 моль/л

C(KH2AsО4) = 1\*50/(100 + 50) = 0,33 моль/л

рН = 2,22 – lg(0,33/0,33) = 2,22 – 0 = 2,22

Е = 0,3623 – 0,059\*2,22 = 0,2313 В

V(КOH) = 75% = 100\*0,75 = 75 мл

C(Н3AsО4) = 100\*1 – 1\*75 / (100 + 75) = 0,1429 моль/л

C(KH2AsО4) = 1\*75/(100 + 75) = 0,4286 моль/л

рН = 2,22 – lg(0,1429/0,4286) = 2,22 + 0,48 = 2,7

Е = 0,3623 – 0,059\*2,7 = 0,203 В

V(КOH) = 90% = 100\*0,9 = 90 мл

C(Н3AsО4) = 100\*1 – 1\*90 / (100 + 90) = 0,0526 моль/л

C(KH2AsО4) = 1\*90/(100 + 90) = 0,4737 моль/л

рН = 2,22 – lg(0,0526/0,4737) = 2,22 + 0,95 = 3,17

Е = 0,3623 – 0,059\*3,17 = 0,1753 В

V(КOH) = 99% = 100\*0,99 = 99 мл

C(Н3AsО4) = 100\*1 – 1\*99 / (100 + 99) = 0,005 моль/л

C(KH2AsО4) = 1\*99/(100 + 99) = 0,4975 моль/л

рН = 2,22 – lg(0,005/0,4975) = 2,22 + 2 = 4,22

Е = 0,3623 – 0,059\*4,22 = 0,1133 В

В первой ТЭ вся ортомышьяковая кислота оттитрована по первой ступени и в растворе  
присутствует соль КH2AsО4. Данную соль нельзя считать как соль гидролизующуюся только по аниону, так как Ка1 кислоты достаточно большая величина. Значение рН раствора в этом случае приближенно рассчитывается по формуле

рН = (рКа1 + рКа2)/2.

рН = (2,22 – 6.98)/2 = 4,6

Е = 0,3623 – 0,059\*4,6 = 0,0909 В

После первой точки эквивалентности начинается титрование по второй ступени и в растворе вплоть до второй ТЭ присутствуют слабая кислота Н2AsО4- и ее соль K2HAsO4, то есть также имеется буферная смесь. Значение рН раствора рассчитывается по то же формуле, что и до первой точки эквивалентности? С той разницей, что используется силовой показатель кислоты по второй ступени.

рН = рКа2 - lg(Скисл/Ссоль)

Расчет концентрации дигидроарсената калия и гидроарсената калия ведется аналогично, с учетом объема КOH, добавленного до первой ТЭ.

Найдем значения рН раствора при добавлении 1%; 10%, 50% 75%, 90%, 99%, щелочи после первой точки эквивалентности:

V(КOH) = 1% = 100\*0,01 = 1 мл

C(КН2AsО4) = 1\*100 – 1\*1 / (100 + 1 + 100) = 0,4925 моль/л

C(К2HAsО4) = 1\*1/(100 + 1 + 100) = 0,004975 моль/л

рН = 6,98 – lg(0,4925/0,004975) = 6,98 – 2 = 4,98

Е = 0,3623 – 0,059\*4,98 = 0,0685 В

V(КOH) = 10% = 100\*0,1 = 10 мл

C(КН2AsО4) = 1\*100 – 1\*10 / (100 + 10 + 100) = 0,4286 моль/л

C(К2HAsО4) = 1\*10/(100 + 10 + 100) = 0,0476 моль/л

рН = 6,98 – lg(0,4286/0,0476) = 6,98 – 0,95 = 6,03

Е = 0,3623 – 0,059\*6,03 = 0,0065 В

V(КOH) = 50% = 100\*0,5 = 50 мл

C(КН2AsО4) = 1\*100 – 1\*50 / (100 + 50 + 100) = 0,2 моль/л

C(К2HAsО4) = 1\*50/(100 + 10 + 100) = 0,2 моль/л

рН = 6,98 – lg(0,2/0,2) = 6,98

Е = 0,3623 – 0,059\*6,98 = - 0,0495 В

V(КOH) = 75% = 100\*0,75 = 75 мл

C(КН2AsО4) = 1\*100 – 1\*75 / (100 + 75 + 100) = 0,0909 моль/л

C(К2HAsО4) = 1\*75/(100 + 75 + 100) = 0,2727моль/л

рН = 6,98 – lg(0,0909/0,2727) = 6,98 + 0,48 = 7,46

Е = 0,3623 – 0,059\*7,46 = - 0,0778 В

V(КOH) = 90% = 100\*0,9 = 90 мл

C(КН2AsО4) = 1\*100 – 1\*90 / (100 + 90 + 100) = 0,0345 моль/л

C(К2HAsО4) = 1\*90/(100 + 90 + 100) = 0,31 моль/л

рН = 6,98 – lg(0,0345/0,31) = 6,98 + 0,95 = 7,93

Е = 0,3623 – 0,059\*7,93 = - 0,1056 В

V(КOH) = 99% = 100\*0,99 = 99 мл

C(КН2AsО4) = 1\*100 – 1\*99 / (100 + 99 + 100) = 0,00334 моль/л

C(К2HAsО4) = 1\*99/(100 + 99 + 100) = 0,3311 моль/л

рН = 6,98 – lg(0,00334/0,3311) = 6,98 + 2 = 8,98

Е = 0,3623 – 0,059\*8,98 = - 0,1675 В

Во второй ТЭ вся ортомышьяковая кислота оттитрована по второй ступени. В растворе

присутствует двузамещенная кислая соль К2AsPО4.

Приближенно, как и в случае для первой ТЭ, значение рН раствора рассчитывается по формуле:

рН = (рКа2 + рКа3)/2.

рН = (6,98 + 11,53)/2 = 9,26

Е = 0,3623 – 0,059\*9,26 = - 0,184 В

После второй ТЭ и вплоть до третьей ТЭ анионы НAsО42- титруются щелочью до AsO43-. То есть в растворе присутствует очень слабая кислота НAsО42- и ее соль (анионы AsО43-), то есть имеется буферная смесь. Значение рН раствора опять рассчитывается формуле:

рН = рКа- lg(Скисл/Ссоль), с использованием значения рКа3

рН = 11,53 - lg(Скисл/Ссоль)

Найдем значения рН раствора при добавлении 1%; 10%, 50% 75%, 90%, 99%, щелочи после второй точки эквивалентности:

V(КOH) = 1% = 100\*0,01 = 1 мл

C(К2НAsО4) = 1\*100 – 1\*1 / (100 + 1 + 200) = 0,3289 моль/л

C(К3AsО4) = 1\*1/(100 + 1 + 200) = 0,0033 моль/л

рН = 11,53 – lg(0,3289/0,0033) = 11,53 – 2 = 9,53

Е = 0,3623 – 0,059\*9,53 = - 0,2019 В

V(КOH) = 10% = 100\*0,1 = 10 мл

C(К2НAsО4) = 1\*100 – 1\*10 / (100 + 10 + 200) = 0,29 моль/л

C(К3AsО4) = 1\*10/(100 + 10 + 200) = 0,0323 моль/л

рН = 6,98 – lg(0,29/0,0323) = 11,53 – 0,95 = 10,58

Е = 0,3623 – 0,059\*10,58 = - 0,2619 В

V(КOH) = 50% = 100\*0,5 = 50 мл

C(К2НAsО4) = 1\*100 – 1\*50 / (100 + 50 + 200) = 0,143 моль/л

C(К3AsО4) = 1\*50/(100 + 10 + 500) = 0,143 моль/л

рН = 11,53 – lg(0,143/0,143) = 11,53

Е = 0,3623 – 0,059\*11,53 = - 0,318 В

V(КOH) = 75% = 100\*0,75 = 75 мл

C(К2НAsО4) = 1\*100 – 1\*75 / (100 + 75 + 200) = 0,0667 моль/л

C(К3AsО4) = 1\*75/(100 + 75 + 200) = 0,2моль/л

рН = 11,53 – lg(0,0667/0,2) = 11,53 + 0,48 = 12,01

Е = 0,3623 – 0,059\*12,01 = - 0,3487 В

V(КOH) = 90% = 100\*0,9 = 90 мл

C(К2НAsО4) = 1\*100 – 1\*90 / (100 + 90 + 200) = 0,0256 моль/л

C(К3AsО4) = 1\*90/(100 + 90 + 200) = 0,231 моль/л

рН = 11,53 – lg(0,0256/0,231) = 11,53 + 0,96 = 12,49

Е = 0,3623 – 0,059\*12,49 = - 0,3746 В

V(КOH) = 99% = 100\*0,99 = 99 мл

C(К2НAsО4) = 1\*100 – 1\*99 / (100 + 99 + 200) = 0,0025 моль/л

C(К3AsО4) = 1\*99/(100 + 99 + 200) = 0,248 моль/л

рН = 11,53 – lg(0,0025/0,248) = 11,53 + 2 = 13,53

Е = 0,3623 – 0,059\*13,53 = - 0,435 В

В третьей точке эквивалентности вся ортомышьяковая кислота полностью оттитрована по всем трем ступеням, что соответствует присутствию в растворе среднего арсенат-иона AsО4-. Однако этот ион подвергается сильному гидролизу (примерно на ~30%), так как мышьяковая кислота по третьей ступени очень слабая кислота.

рН раствора в ТЭ3 можно приблизительно вести по формуле:

рН = 7 + 0,5(рКа3 + lgC)

Концентрация арсенат-иона в растворе составляет:

С(AsО43-) = 1\*100/400 = 0,25 моль/л

рН = 7 + 0,5\*(11,53 – 0,6) = 10,93

Как видно, рН в третьей точке эквивалентности меньше чем рН при расчете недотитрованного гидроарсената калия. Такое различие объясняется очень малым значением Ка3. Именно поэтому нельзя зафиксировать третью точку эквивалентности при титровании Н3AsО4.

По всем рассчитанным данным строим кривую титрования:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| V(KOH) | 0 | 25 | 50 | 75 | 90 | 99 | 100 | 101 | 110 |
| E | 0,2968 | 0,2595 | 0,2313 | 0,203 | 0,1753 | 0,1133 | 0,0909 | 0,0685 | 0,0065 |
| V(KOH) | 150 | 175 | 190 | 199 | 200 | 201 | 210 | 250 |
| E | - 0,0495 | - 0,0778 | - 0,1056 | - 0,1675 | - 0,184 | -0,2019 | - 0,2619 | - 0,318 |

Как видно, на кривой титрования имеются 2 небольших скачка титрования с 2-мя точками эквивалентности.

1-й скачок: Е = 0,1133 – 0,0685, точка эквивалентности, Е1 = 0,0909

2-й скачок: Е = -0,1675 – (-0,2019), точка эквивалентности, Е1 = - 0,184

(точки эквивалентности - оранжевые кружочки на рисунке)