

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII AL REPUBLICII MOLDOVA
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE
„NICOLAE TESTEMIȚANU”

FACULTATEA FARMACIE
Catedra Chimie Generală

Grigore BUDU

CURS DE CHIMIE ANALITICĂ
Partea II. Analiza chimică cantitativă.

Chișinău* 2015

Aprobat de Consiliul Metodic Central al USMF Nicolae Testemițanu

pe 15.10.2015, proces verbal nr. 1 . .

Autor: *Grigore Budu*, doctor în chimie, conferențiar universitar.

Recenzenți: *Vladimir Valica*, șef catedră Chimie Farmaceutică și Toxicologică, doctor habilitat în științe farmaceutice, profesor universitar, *Loghin Chistruga*, conferențiar al catedrei Chimie Generală, dr. în chimie.

Cuprins

10. Analiza cantitativă: introducere, clasificarea metodelor de analiză cantitativă, gravimetria, erori.....	4- 16
10.1. Sarcinile și principiile analizei chimice cantitative.....	4
10.2. Clasificarea metodelor de analiză cantitativă.....	5
10.3. Gravimetria.....	5
10.4. Erori. Evaluarea și interpretarea lor.....	11
11. Titrimetria (volumetria): introducere, noțiunile de bază.....	16- 18
11.1. Esența și noțiunile de bază a metodei de analiză volumetrică.....	16
11.2. Clasificarea metodelor de analiză volumetrică.....	17
11.3. Prepararea soluțiilor titrate.....	18
11.4. Claculele în analiza titrimetrică.....	20
12. Volumetria prin reacții acido- bazice.....	28- 52
12.1. Esența și clasificarea metodelor volumetrice prin reacții acido- bazice.....	28
12.2. Teoria indicatorilor acido- bazici.....	30
12.3. Curbele de titrare acido- bazice.....	33
12.4. Exemple de dozări acido- bazice.....	43
12.5. Titrarea acido- bazică în mediu neapos.....	46
12.6. Erori de titrare (de indicator).....	48
13. Volumetria prin reacții de oxido- reducere (Redoxometria).....	52- 82
13.1. Esența, particularitățile și clasificarea metodelor redoxometrice(redox).....	51
13.2. Curbele de titrare în volumetria prin reacții redox.....	53
13.3. Indicatorii folosiți în volumetria prin reacții redox.....	57
13.4. Permanganatometria.....	59
13.5. Iodometria.....	64
13.6. Cloriodometria.....	71
13.7. Iodatometria.....	72
13.8. Dicromatometria.....	74
13.9. Bromatometria.....	75
13.10. Bromometria (titrarea bromat- bromură).....	76
13.11. Cerimetria.....	78
13.12. Nitritometria.....	80
14. Volumetria prin reacții de precipitare.....	82- 93
14.1. Esența și clasificarea metodelor.....	82
14.2. Curbele de titrare în volumetria prin reacții de precipitare.....	83
14.3. Argentometria.....	85
14.4. Tiocianatometria.....	88
14.5. Mercurimetria.....	90
14.6. Sulfatometria.....	92
14.7. Hexacianofieratometria.....	92
15. Volumetria prin reacții de complexare (Complexometria).....	93- 103
15.1. Esența, particularitățile și clasificarea metodelor complexometrice.....	93
15.2. Metode de complexare cu liganzi monodentați.....	94
15.3. Complexonometria.....	96

10. ANALIZA CANTITATIVĂ: INTRODUCERE, CLASIFICAREA METODELOR DE ANALIZĂ CANTITATIVĂ, ANALIZA GRAVIMETRICĂ, ERORI.

10.1 Sarcinile și principiile analizei chimice cantitative.

Analiza cantitativă are ca obiectiv determinarea exactă a raporturilor cantitative dintre componentii unei substanțe, determinarea concentrației unei soluții, precum și structurii moleculare a substanțelor. Ea urmează întotdeauna analizei calitative și împreună cu aceasta conduce la obținerea unui rezultat complet într-o analiză.

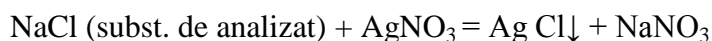
Sucesiunea aceasta obligatorie într-o analiză este determinată de natura tuturor componentilor sistemului de analizat inclusiv a impurităților. În funcție de rezultatul analizei calitative, analistul va alege metoda adecvată de analiză cantitativă și va ști să evite erorile.

Apariția analizei cantitative este legată de folosirea balanței analitice, a vaselor de măsurat volume de lichide și gaze, a diferitor aparate de înregistrat variațiile unor constante fizice, de dezvoltarea tehnicii, precum și a chimiei teoretice și fizicii.

Analiza cantitativă este un procedeu de bază la determinarea calității substanțelor medicamentoase. Exemplu: Soluția fiziologică reprezintă o soluție de NaCl cu $\omega(\text{NaCl}) = 0,9\%$. Dacă rezultatul analizei cantitative diferă mult de valoarea 0,9 %, atunci această soluție nu este de calitate bună, adică forma medicamentoasă nu este de calitate și nu poate fi folosită în practica medicală.

Deosebim trei principii ale analizei cantitative:

1) Măsurarea masei precipitatului obținut în rezultatul unei reacții cu substanța de analizat.

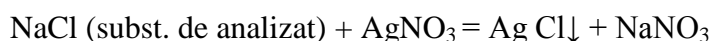


$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgCl})$ - legea echivalențelor

$$\frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})};$$

$$m(\text{NaCl}) = m(\text{AgCl}) \cdot \frac{M(\text{NaCl})}{M(\text{AgCl})}$$

2) Măsurarea volumului de soluție a unui reactiv cu concentrația precis cunoscută ce se consumă în reacția cu substanța de analizat.



$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3)$;

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

3) Măsurarea intensității unei proprietăți fizice (densitatea, culoarea, etc.) proporționale cu concentrația substabței de analizat.

10.2. Clasificarea metodelor de analiză chimică cantitativă.

- 1) Reieșind din cantitatea de substanță folosită la dozare deosebim:
 - a) *macro-metodă;*
 - b) *micro-metodă, etc.*
- 2) Reieșind din procesul ce stă la baza metodei:
 - a) *metode chimice;*
 - b) *metode instrumentale (fizice și fizico-chimice).*

10.2.1 Metode chimice

Se disting trei grupe de metode chimice:

- analiza gravimetrică,
- analiza volumetrică (titrimetria)
- gazovolumetria

Analiza gravimetrică este bazată pe măsurarea exactă a masei substanței de analizat sau a părților ei componente, separate în stare chimic pură sau sub formă de combinații chimice de o compoziție constantă exact cunoscută (a se vedea principiul 1 expus mai sus.)

Analiza volumetrică (titrimetria) este bazată pe măsurarea volumului de soluție de reactiv de o anumită concentrație ce se adaugă soluției, care conține componentul de dozat, până când reacția devine totală (a se vedea principiul 2 expus mai sus).

În gazovolumetrie se măsoară cantitatea de gaz degajată într-un proces chimic.

10.2.2. Metode instrumentale(fizice și fizico-chimice)

Au la bază măsurarea unei mărimi fizice, corelate cu concentrația substanței de dozat, fără a interveni un proces chimic (metode fizice) sau după ce a avut loc un proces chimic (metode fizico-chimice) (a se vedea principiul 3 expus mai sus).

10.3. Gravimetria

10.3.1. Esența și clasificarea metodelor de analiză gravimetrică

Analiza gravimetrică este metoda de analiză chimică cantitativă care are la bază măsurarea exactă a masei substanței de analizat sau a părților ei componente, separate în stare chimic pură sau în formă de combinații respective de o compoziție constantă și cunoscută.

Deosebim trei grupe de metode chimice de analiză gravimetrică:

1) metode de separare, în care componentul de dozat se separă cantitativ în stare liberă din substanță sau amestecul de analizat și se cântărește precis (la balanța analitică).

2) metode de eliminare(distilare), în care componentul de dozat se elimină în formă de combinație volatilă masa căreia se determină precis.

3) metode de precipitare, în care substanța de dozat se precipită cantitativ în formă de combinație chimică greu solubilă și după spălare, uscare și calcinare se cântărește la balanța analitică.

10.3.2. Metode de analiză gravimetrică de separare și eliminare

Analiza gravimetrică de separare se aplică pentru dozarea cenușii într- un combustibil solid, dozarea cenușii sumare într- un produs vegetal, dozarea reziduuului insolubil în acid clorhidric (sau acid sulfuric) într- o substanță medicamentoasă de natură organică, etc.

Calculul părții de masă (%) a componentului A în proba de analizat se efectuează folosind formula: $\omega = \frac{m(A) \cdot 100}{a}$, unde m(A)- masa componentului de analizat, g; a- masa probei de substanță, în care se conține componentul A, g;

Analiza gravimetrică de eliminare (distilare) se aplică pentru dozarea componentului volatil dintr-o substanță de analizat.

Separarea părții volatile a substanței de analizat se realizează prin acțiunea temperaturii ridicate, acizilor, bazelor, etc., care reacționează cu substanța de analizat, eliminând produși volatili.

Deosebim metode gravimetrice de eliminare: *directe și indirecte*.

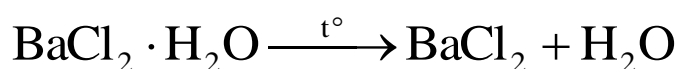
În *metodele directe* componentul de analizat volatil se absoarbe cu un absorbant specific și după creșterea masei lui se calculează masa componentului de dozat.

În *metodele indirecte* de dozare se determină masa reziduuului de substanță după eliminarea completă a componentului volatil de dozat.

Masa substanței volatile de dozat se calculează din diferența de masă până și după eliminarea ei.

Ca exemplu de dozare indirectă a substanței volatile poate servi dozarea apei de cristalizare într-un cristalohidrat.

Schema dozării:



Formula de calcul:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{100}{a} = (a - m_1) \cdot \frac{100}{a},$$

unde a - masa probei de cristalohidrat ; m_1 - masa rezidului după eliminarea apei;

Alte exemple: determinarea umidității produselor vegetale (altor materiale și substanțe medicamentoase), determinarea pierderilor la calcinare etc.

10.3.3 Metoda de analiză gravimetrică de precipitare

Esența metodei de analiză gravimetrică de precipitare constă în sedimentarea cantitativă a componentului de dozat din soluție în formă de compus greu solubil (numit și *forma de precipitare*), care, după filtrare și spălare, se usucă ori se calcinează până atinge o masă constantă și se cântărește precis. În rezultatul uscării și calcinării se obține o substanță cu compoziția cunoscută care se numește *forma de cântărire* sau *forma gravimetrică*.

Masa componentului de dozat A se calculează din formula:

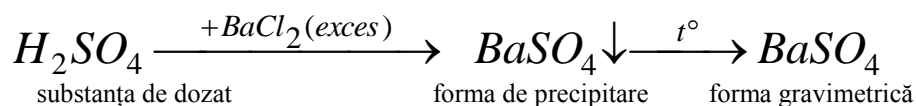
$$m(A) = m(B) \cdot F$$

unde $m(A)$ - masa componentului de dozat, g;

$m(B)$ - masa precipitatului uscat (masa formei gravimetrice), g;

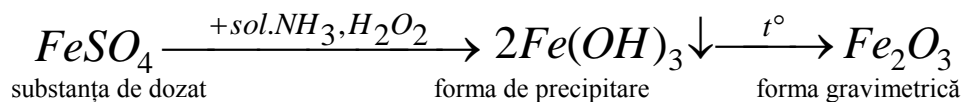
F – factorul gravimetric, care se calculează din raportul masei moleculare a componentului ce trebuie determinat către masa moleculară a formei gravimetrice, ținând cont de coeficienții stoechiometrici.

Schema dozării acidului sulfuric în rezultatul sedimentării cu $BaCl_2$



$$m(H_2SO_4) = m(BaSO_4) \cdot F = m(BaSO_4) \cdot \frac{M(H_2SO_4)}{M(BaSO_4)}$$

Schema dozării $FeSO_4$ în rezultatul sedimentării în formă de $Fe(OH)_3$:



În acest caz pentru calcularea factorului gravimetric trebuie de ținut cont că 1 mol Fe_2O_3 se obține din 2 moli $FeSO_4$.

$$m(FeSO_4) = m(Fe_2O_3) \cdot F = m(Fe_2O_3) \cdot \frac{2M(FeSO_4)}{M(Fe_2O_3)}$$

În analiza gravimetrică de precipitare deosebim următoarele etape:

- luarea probei medii de substanță și pregătirea ei pentru analiză;
- luarea unei probe (mostre) pentru analiză și dizolvarea ei;
- sedimentarea (precipitarea) componentului de analizat și verificarea plenitudinii precipitării;
- separarea precipitatului prin filtrare și spălarea lui (cu verificarea plenitudinii spălării);
- uscarea și calcinarea precipitatului (obținerea forme de cântărire), cântărirea și calcularea rezultatului analizei.

Luarea probei medii și pregătirea ei pentru analiză.

Această operație se efectuează în conformitate cu principiul: proba medie trebuie să fie alcătuită din mai multe probe mici, luate din diferite locuri a materialului ce se analizează. Datorită acestei modalități proba inițială luată va corespunde compoziției medii a materialului de analizat. Această probă inițială are masa destul de mare și este neuniformă, de aceea ea se mărunțește, se amestecă, apoi se ia o probă de laborator, din care se ia proba de substanță cântărită pentru efectuarea unei analize. Proba de laborator trebuie să ajungă pentru efectuarea a 4- 5 analize, adică din ea să fie posibil de luat 4- 5 probe cântărite de substanță pentru analiză.

Luarea probei pentru analiză și dizolvarea ei

Proba cântărită de substanță pentru analiză- reprezintă proba de substanță cu masa precis cunoscută luată pentru efectuarea unei analize. Masa ei este de ordinul 0,1- 0,5 g. În cazul când componentul de analizat se precipită în formă de precipitat amorf masa probei cântărite este 0,1- 0,3 g, iar în cazul precipitatelor cristaline 0,3- 0,5 g.

Precipitarea componentului de analizat și verificarea plenitudinii sedimentării.

Din toate operațiile enumerate mai sus cea mai importantă este precipitarea. La efectuarea ei este necesar corect de ales precipitantul și cantitatea lui. Importante sunt și condițiile în care se efectuează precipitarea.

Precipitantul se alege reieșind din:

- 1) cerințele față de formă de precipitare;
- 2) cerințele față de forma de cântărire (gravimetrică);
- 3) volatilitatea lui.

În calitate de precipitant se alege o substanță mai volatilă, deoarece excesul ei mai ușor se înlătură prin încălzire și calcinare.

De exemplu: sărurile de Ba se precipită cu H_2SO_4 sau $(NH_4)_2SO_4$ și nu cu Na_2SO_4 sau alți sulfați solubili.

Cantitatea de precipitant adăugat reprezintă un exces de 1,2- 1,5 ori comparativ cu cantitatea substanței de analizat (a se vedea cursul de chimie analitică calitativă).

1) Cerințele față de forma de precipitare:

a) Compusul, sub forma căruia se precipită una din componentele soluției de analizat, trebuie să fie mai întâi de toate practic insolubil în mediu în care se face precipitarea. Numai în acest caz este posibilă precipitarea cantitativă.

De exemplu, ionul Ba^{2+} poate fi sedimentat în formă de BaC_2O_4 ($PS = 10^{-7}$), $BaCO_3$ ($PS = 10^{-9}$), sau $BaSO_4$ ($PS = 10^{-10}$). Valorile PS ne demonstrează că mai complet ionul Ba^{2+} se precipită în formă de $BaSO_4$.

b) Precipitatul trebuie ușor să se filtreze și să fie spălat de impurități. Aceasta este mai caracteristic pentru precipitate cristaline cu particule mari.

c) Precipitatul trebuie să se transforme, la calcinare, complet în forma de cântărire. De exemplu, precipitatul (forma de precipitare) $Fe(OH)_3$ la calcinare complet se transformă în forma gravimetrică (de cântărire) Fe_2O_3 .

2) Cerințele față de forma de cântărire (gravimetrică):

a) Forma de cântărire a componentului de dozat trebuie să corespundă unei anumite și cunoscute formule chimice.

b) Forma gravimetrică să nu-și schimbe masa în contact cu aerul.

c) E de dorit ca forma gravimetrică să posede o valoare a masei moleculare cât mai mare iar conținutul componentului de dozat să fie cât mai mic. În acest caz precizia dozării va crește sau eroarea va fi mai mică.

Întrădevăr, la dozarea cromului în formă de Cr_2O_3 ($Mr = 152$), pierderile 1 mg de Cr_2O_3 echivalează cu pierderea a 0,7 mg Cr, iar la dozarea Cr în formă de $BaCrO_4$ ($Mr = 253$), pierderile 1 mg de $BaCrO_4$ echivalează cu pierderea a 0,2 mg Cr.

Condițiile de sedimentare a precipitatelor cristaline:

a) Precipitarea se efectuează din soluții fierbinți destul de diluate cu soluții fierbinți și diluate de precipitant.

b) Precipitantul se adaugă încet, picătură cu picătură.

c) Soluția de analizat se agită continuu cu bagheta de sticlă.

d) Precipitatele cristaline sunt lăsate pe reșoul cald câteva ore sau chiar pentru a doua zi. Are loc maturizarea precipitatului (cristalele mai mari cresc pe contul celor mici care sunt mai solubile). Apoi se trece la filtrarea lor.

Condițiile de sedimentare a precipitatelor amorfe:

a) Precipitarea se efectuează în prezența unui electrolit-coagulator care împiedică peptizarea precipitatului.

b) Sedimentarea se face din soluții fierbinți cu soluție fierbinte de precipitant, asta de asemenea împiedică peptizarea precipitatului.

c) Precipitarea se efectuează din soluții destul de concentrate cu soluție concentrată de precipitant. În acest caz se obține un precipitat mai puțin voluminos și se diminuează adsorbția impurităților.

d) Precipitatele amorfe se filtrează imediat după răcire. În contact cu soluția într-un timp mai îndelungat se mărește cantitatea de impurități adsorbite de suprafața voluminoasă a precipitatului.

Orice precipitare finalizează cu proba plenitudinii precipitării și apoi se trece la filtrare, spălare și separare a precipitatului.

Separarea precipitatului prin filtrare și spălarea lui (cu verificarea plenitudinii spălării)

Forma de precipitare (precipitatul) se separă prin filtrare. În calitate de filtre mai frecvent se întrebuițează filtre de hîrtie „ fără cenușă”, care ard aproape complet (fără reziduu). Masa cenușii rămase constituie circa $5 \cdot 10^{-5}$ g și, de regulă, este neglijată.

Sunt utilizate trei categorii de filtre ”fără cenușă”:

- 1) Banda albastră (densitate mare) - pentru precipitatele cristaline fin granulate (mărunte);
- 2) Banda albă(densitate medie) - pentru precipitatele cristaline potrivit granulate;
- 3) Banda roșie(filtre puțin dense)- pentru precipitatele amorfe și cele cristaline cu granule mari.

Precipitatul se trece cantitativ pe filtru prin metoda de decantare care este un procedeu ce ne permite mai ușor să filtrăm precipitatul și să- l spălăm de impurități. În funcție de natura precipitatului (cristalin, amorf etc.) alegem lichidul de spălare. Acesta poate fi apa (în cazul precipitatelor crist. greu solubile) sau soluția diluată puternic de precipitant (în cazul precipitatului cristalin relativ solubil) și soluția unui electrolit (mai des NH_4Cl , NH_4NO_3)- în cazul precipitatelor amorfe (pentru a contracara peptizarea precipitatului). Filtrarea se finalizează cu verificarea plenitudinii înlăturării impurităților. Se efectuează reacția calitativă a unei picături a lichidului ce se scurge de pe filtru la prezența celei mai probabile impurități.

În multe cazuri filtrarea precipitatelor se face prin creuzete filtrante. Acestea îndeplinesc un triplu rol: pîlnie, filtru și creuzet.

La formarea precipitatelor deseori are loc antrenarea de către precipitat a unor substanțe impurități din soluție. Acest proces se numește coprecipitare.

Tipurile de coprecipitare mai frecvent întîlnite:

1) Formarea de combinații chimice dintre substanța care se precipită și impuritățile prezente în soluție.

De exemplu: la sedimentarea Ba^{2+} cu H_2SO_4 se sedimentează și Fe^{3+} în formă de combinație complexă a $Ba_3[Fe(SO_4)_3]_2$.

2) Formarea cristalelor mixte.

De exemplu: cristalele $BaSO_4$ precipită împreună cu MnO_4^- , fiindcă ultimul la creșterea cristalelor $BaSO_4$ pătrunde în rețeaua cristalină a sulfatului de bariu.

3) Ocluziunea.

Captarea de către precipitatul format a impurităților solubile în mediu dat. Acest proces are loc în cazul precipitării rapide a precipitatelor, fiindcă impuritățile se coprecipită înăuntrul particulelor precipitatului.

În rezultatul acestor trei tipuri de coprecipitare impuritățile nu pot fi înlăturate prin spălare.

4) Adsorbția impurităților din soluție la suprafața particulelor de precipitat.

Aceasta este caracteristic pentru toate substanțele solide.

Dar cu cât aria specifică este mai mare cu atât mai intensă este adsorbția impurităților.

De aceea la adsorbție sunt mai predispuse precipitatele amorfе.

Fiindcă adsorbția este un proces reversibil, spălarea îndelungată a precipitatelor înlătură impuritățile coprecipitate în rezultatul adsorbției.

Obținerea formei de cântărire (formei gravimetrice).

Precipitatul (forma de precipitare) spălat se trece cantitativ într- un creuzet cu masa constantă și cunoscută și se calcinează pînă la masă constantă. Apoi se calculează masa precipitatului uscat (forma gravimetrică) care ne permite determinarea conținutului componentului de dozat în proba de analizat.

10.4. Erori. Evaluarea și interpretarea lor.

În orice determinare analitică se pot produce erori, abateri în plus sau în minus de la valoarea reală a conținutului componentului determinat în materialul analizat.

Cîte operații se fac la determinările cantitative există cam tot atîtea surse de erori (pregătirea substanței pentru analiză, cântărirea probei care se ia în lucru, dizolvarea ei, adăugarea unor reactivi, citirea la aparate a unor mărimi, măsurarea unor volume de soluții etc.). Din acest motiv, rezultatul obținut prin analiză, nu reprezintă exact mărimea căutată (reală), ci o mărime apropiată de aceasta.

10.4.1 Clasificarea și caracteristica erorilor în analiza cantitativă.

În funcție de cauzele care generează erori deosebim:

- erori sistematice;
- erori întâmplătoare (accidentale);
- erori grosolane sau nemotivate.

10.4.1.1. Erori sistematice.

Ele se produc întotdeauna în același sens, adică valorile măsurate sunt întotdeauna mai mici sau totdeauna mai mari decât valoarea reală.

Erorile sistematice sunt determinate de cauze permanente așa cum ar fi:

- a) neprecizia sau dereglarea instrumentelor și utilajelor de măsură cu care se lucrează în mod constant (balanța analitică, pipetă, biuretă, balonul cotatec etc.);
- b) luarea probei în mod nereprezentativ;
- c) utilizarea reactivilor impurificați sau soluțiilor titrate cu concentrația incorectă;
- d) neglijarea unor condiții exterioare (temperatură, presiune);
- e) Utilizarea unei metode de analiză nerecomandabilă, etc.

Erorile sistematice pot fi corectate, ținând seama de ele, mai ales prin înlăturarea surselor care determină aceste erori.

10.4.1.2. Erori întâmplătoare (accidentale).

Erorile accidentale sunt produse de cauze diferite și necunoscute și au valori nedefinite, variind ca mărime și sens.

Din cauza lor rezultatele unor analize repetate nu coincid. Pentru reducerea lor e necesar de efectuat mai multe determinări.

Dacă numărul de determinări tinde spre ∞ atunci suma erorilor accidentale este practic nulă.

$$E_{acc.} = \sum_{i=1}^n E_i = 0$$

10.4.1.3. Erori nemotivate (grosolane).

Ele se datoresc unor neglijențe în pregătirea determinărilor experimentale, în citirea greșită de pe scalele aparatelor, biuretelor etc.

Pierderea unei părți a formei gravimetrice sau a unei cantități de soluție titrată de asemenea reprezintă o eroare grosolană.

În momentul când analistul conștientizează că a comis o eroare grosolană procesul de analiză este întrerupt și se începe altă analiză.

Reieșind din modalitatea de exprimare deosebim erori absolute și erori relative.

1) Erori absolute.

Diferența numerică dintre valoarea găsită (determinată) și valoarea reală (adevărată) a unei mărimi se numește eroarea absolută (E_a).

$E_a = x - A$ sau $E_a = x_i - \bar{x}$, x - valoarea determinată; \bar{x} – valoarea medie determinată; A-valoarea reală;

Exemplu: La analiza cristalohidratului $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s- a obținut: $\omega(\text{H}_2\text{O})= 14,70\%$. Valoarea reală calculată din formulă este egală cu 14,75%.

$$E_a = 14,70 - 14,75 = - 0,05$$

2) Erori relative.

Prin raportarea erorii absolute la media aritmetică a determinărilor \bar{x} , sau la valoarea reală A, se obține eroarea relativă E_r , care se exprimă în părți dintr- o unitate sau mai des în procente:

$$E_r = \frac{E_a}{\bar{x}} \cdot 100 \quad \text{sau} \quad E_r = \frac{E_a \cdot 100}{A}$$

De regulă cunoașterea erorii absolute nu este suficient pentru aprecierea rezultatelor unei analize, este necesar cunoașterea *erorii relative*.

Exemplu: Fie că analizăm două substanțe care conțin Fe. Rezultatele analizei:

$$\omega_1(\text{Fe})=20,06\%;$$

$$\omega_2(\text{Fe})=0,78\%; \quad \text{Valorile reale sau medii:}$$

$$\omega_1^0(\text{Fe})=20,08\%; \quad \omega_2^0(\text{Fe})=0,80\%$$

$$E_{a_1} = 20,06 - 20,08 = -0,02; \quad E_{a_2} = 0,78 - 0,80 = -0,02$$

$$E_{r_1} = \frac{0,02}{20,08} \cdot 100 \approx 0,10\%; \quad E_{r_2} = \frac{0,02}{0,80} \cdot 100 \approx 2,50\%$$

10.4.2. Justețea și precizia rezultatelor analizei.

Erorile sistematice condiționează justețea rezultatului analizei, care este considerată cu atât mai corectă, cu cât este mai mică valoarea erorilor sistematice, admise la efectuarea ei. Prin alte cuvinte, apropierea de zero a erorilor sistematice, exprimă justețea rezultatului analizei.

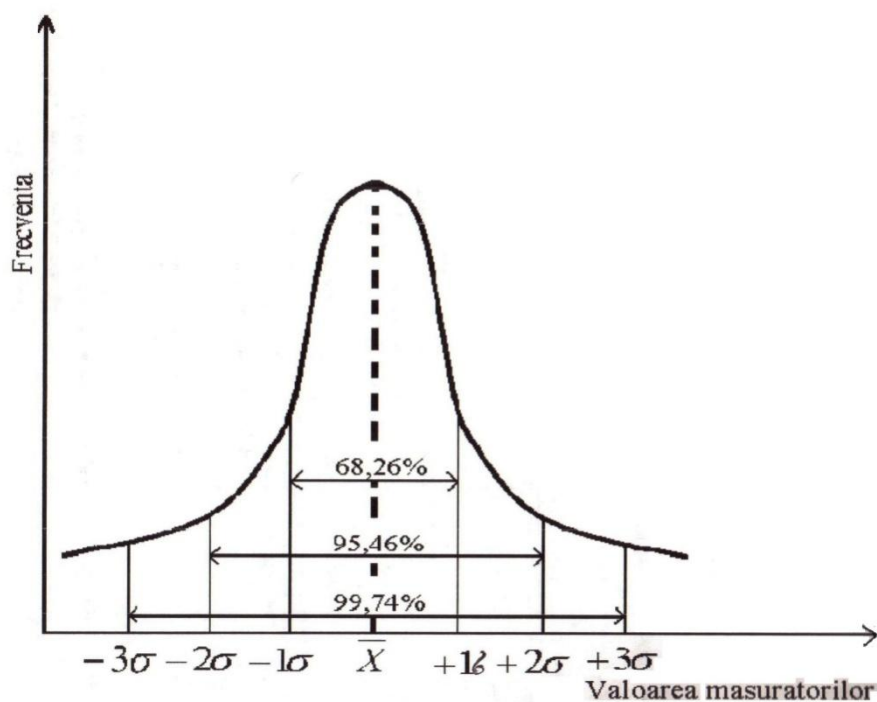
Valoarea erorilor accidentale admise la analiză determină precizia rezultatelor analizei. Se consideră, că analiza este efectuată cu atât mai precis, cu cât se deosebesc mai puțin între ele rezultatele unor determinări paralele. Valorile precise a unor rezultate a analizei nu numai că pot fi și juste (corecte). Precizia (exactitatea) mare ne vorbește despre micile (neînsemnatele) erori accidentale, dar nu și despre lipsa erorilor sistematice.

Evaluarea statistică a erorilor.

Așa cum s-a menționat mai sus erorile accidentale comise în cursul determinărilor analitice, oscilează de o parte și de alta a valorii adevărate, afectând precizia măsurătorilor. Valorile obținute se pot totuși evalua prin aplicarea calculului statistic.

Se consideră mărimea A, pentru care se presupune că s- au executat o infinitate de măsurări, obținându- se o infinitate de rezultate, deci valori x_i .

Dacă se reprezintă grafic, în abscisă valorile experimentale obținute și în ordonată frecvența lor, adică numărul de măsurări ale căror valori se încadrează în intervalul $x_i \pm \bar{x}$, se obține curba frecvenței mărimilor x_i , cunoscută sub numele de curba în formă de clopot a lui Gauss.



Concluzii:

1. Frecvența este maximă pentru valoarea \bar{x} medie, adică obținerea valorii $x_i = \bar{x}$ este cel mai mult probabil.
2. Valorile x_i se dispun de o parte și de alta a valrorii medii \bar{x} cu aceeași probabilitate.

3. Abaterile mici sunt mai probabile decât cele mari. σ – este abaterea tip sau standard. σ caracterizează reproductivitatea (precizia) măsurătorilor. Această înseamnă că, cu cât valoarea dispersiei σ este mai mică, cu atât metoda de analiză este mai precisă (reproductibilă).

În cazul când numărul determinărilor $n \rightarrow \infty$ abaterea σ , numită abaterea (eroarea) pătratică a unei determinări de la media aritmetică a tuturor determinărilor, se calculează din relația:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n E_a^2}{n}}$$

În practica analitică se efectuează un număr limitat de determinări (5, rar mai multe). În astfel de cazuri, aprecierea preciziei unei determinări se face calculând Abaterea standard selectivă numită și deviație standard S:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n E_a^2}{n - 1}}$$

Aprecierea preciziei tuturor determinărilor, respectiv a reproductibilității metodei de analiză prin care se obțin aceste determinări se face calculând eroarea medie pătratică a mediilor de selecție (abaterea standard a rezultatului mediu):

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

Dacă se face o nouă serie de “n” determinări, media găsită nu va fi identică cu prima medie \bar{x} .

Efectuându-se un mare număr de determinări a mediilor, ele se vor grupa în jurul valorii medii a tuturor mediilor după o nouă curbă Gauss a căror eroare tip este $S_{\bar{x}}$

Exprimarea rezultatului final a unei analize pentru cazul în care se execută un număr mic de determinări ($n < 30$), se face utilizând relația, care caracterizează intervalul de încredere (limita de siguranță) a metodei:

$$x = \bar{x} \pm t_{\alpha} \cdot S_{\bar{x}} = \bar{x} \pm \varepsilon_{\alpha}, \text{ unde}$$

x - rezultatul final,

\bar{x} - media aritmetică a determinărilor,

$S_{\bar{x}}$ - abaterea standard a rezultatului mediu,

t - criteriul student pentru anumită probabilitate α de obținere a intervalului de siguranță.

Valorile t_{α} se găsesc în tabelă pentru anumită valoare a lui “n” și probabilitatea $\alpha = 0,95$ (95 %) sau mai rar $\alpha = 0,99$ (99 %).

Rezultatul $\omega(\text{Fe}) = 20,08 \pm 0,11$ % pentru $\alpha = 0,95$ ne indică că din 100 de măsurători (analize) în 95 cazuri vom obține rezultatul analizei în intervalul de siguranță (19,97 – 20,19) %.

10.4.3 Regulile de manipulare cu cifre semnificative.

1) Cifra prin care se redă rezultatul analizei caracterizează nu numai rezultatul numeric, dar și reproductibilitatea metodei. Pentru aceasta rezultatul analizei se scrie în așa fel ca numai ultima cifra semnificativă să fie inexactă, iar celelalte sigure.

2) Precizia rezultatului calculelor nu poate fi mai mare, decât a celei mai puțin precise cifre cu care se face calculul. Aceasta ne permite să stabilim câte semne zecimale sau cifre semnificative trebuie să conțină rezultatul calculelor.

11. TITRIMETRIA (VOLUMETRIA): INTRODUCERE, NOȚIUNILE DE BAZĂ.

11.1. Esența și noțiunile de bază a metodei de analiză volumetrică.

Analiza volumetrică (titrimetria) este metoda de analiză cantitativă în care se măsoară volumul de soluție de reactiv cu concentrația exact cunoscută, necesară transformării totale a unei substanțe într-o altă substanță, conform unei ecuații chimice bine definite și cunoscute:

$A + B = AB$, în care A reprezintă substanța de dozat iar B - substanța reactiv cu care se dozează substanța A.

Concentrația soluțiilor reactivilor deseori se exprimă în g/ml și se numește **titru**, iar soluțiile cu **titrul cunoscut** se numesc **soluții titrate**. **Soluții titrate** numim orice soluție cu concentrația precis cunoscută (titrul, concentrația molară sau orice alta).

În *analiza volumetrică* se adaugă treptat soluția de reactiv, măsurată exact cu o biuretă, până când se ajunge la punctul de echivalență, adică până când reacția devine totală. Această operație se numește **titrare**, de unde și numele de **titrimetrie**.

Volumul de soluție - reactiv B consumat în reacția cu substanța de analizat A se numește volum de echivalență.

În funcție de volumul de echivalență și de concentrația soluției de reactiv, prin calcul stoichiometric, se determină conținutul în substanța de analizat.

Punctul de echivalență, adică momentul când reacția devine totală, se fixează cu ajutorul unor substanțe care-și modifică în acest moment culoarea sau altă proprietate. Așa substanțe se numesc **indicatori**.

Orice metodă titrimetrică are la bază utilizarea unor reacții chimice care trebuie să îndeplinească o serie de condiții:

- 1) Să fie reacții simple bine cunoscute, să decurgă cantitativ, să conducă la produși bine definiți și stabili;
- 2) Să nu fie însoțite de procese secundare, sau acestea să poată fi înlăturate cu ușurință;
- 3) Să decurgă cu viteză mare sau viteza ei să fie posibil de mărit prin ridicarea temperaturii, adăugarea catalizatorilor, etc;
- 4) Sfârșitul reacției să poată fi pus în evidență cu ușurință și exactitate, adică să putem ușor alege indicatorul.

11.2. Clasificarea metodelor de analiză volumetrică.

După modalitatea de determinare a punctului de echivalență se disting:

a) Volumetria chimică, în care punctul de echivalență se pune în evidență cu ajutorul substanțelor chimice-indicatori.

b) Volumetria fizico-chimică, în care punctul de echivalență se pune în evidență cu ajutorul unui aparat ce măsoară variația unei însușiri fizice (conductibilitate, potențial etc).

• În funcție de mediul reacției deosebim:

a) Volumetria în soluții apoase;

b) Volumetria în soluții neapoase.

• În funcție de **tipul reacției** folosite, deosebim metode volumetrice:

✓ Volumetria prin reacții acido-bazice;

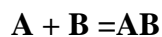
✓ Volumetria prin reacții de oxido-reducere (redoxometria);

✓ Volumetria prin reacții de precipitare;

✓ Volumetria prin reacții de complexare (complexometria).

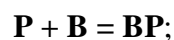
După modalitatea de executare a titrărilor, deosebim:

a) *Metode directe de titrare*, în care soluția de reactiv B cu concentrația exact cunoscută (soluția titrată de lucru; titrantul) se adaugă la soluția ce conține substanța de dozat A până la punctul de echivalență.



$n(\frac{1}{Z_A} A) = n(\frac{1}{Z_B} B)$ - legea echivalențelor, care stă la baza calculelor.

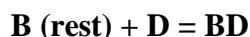
b) *Metode indirecte de titrare (metoda de substituție)*, în care substanța de dozat A se face să reacționeze cu o substanță-reactiv R, luat în exces, iar produsul de reacție se titrează cu soluția titrată de reactiv B.



$n(\frac{1}{z_A} A) = n(\frac{1}{z_B} B)$ - legea echivalenților, pentru acest proces sumar.

Deci, *legea echivalenților* în acest caz are același aspect ca și la titrarea directă, necătând la aceea că substanța A nu reacționează direct cu substanța B.

- c) *Metode de titrare prin diferență (titrarea după rest)*, în care substanța de dozat A se tratează cu un volum determinat de soluție titrată B, luat în exces, după care se titrează restul de soluție titrată B cu o altă soluție titrată D.



$n(\frac{1}{z_A} A) = n(\frac{1}{z_B} B) - n(\frac{1}{z_B} D)$ - legea echivalenților

Reieșind din modalitatea de titrare a probei de analizat, deosebim :

- ✓ *Metoda probelor separate*, în care se titrează proba de analizat în întregime.
- ✓ *Metoda de pipetare*, în care proba de analizat se transferă cantitativ într-un balon cotat, se dizolvă, se diluează până la semn și se agită, apoi se titrează o parte alicotă a soluției obținute, luată cu pipeta.

Utilizarea oricărei metode volumetrice presupune:

- 1) Măsurarea precisă a volumelor de soluții a unuia sau ambilor reactivi;
- 2) Prepararea soluțiilor titrate, cu care se efectuează titrarea;
- 3) Calculul rezultatelor analizei.

11.3. Prepararea soluțiilor titrate.

Soluțiile titrate se mai numesc soluții standard, iar acelea care de obicei se utilizează într-o anumită metodă pentru titrarea substanțelor de analizat-soluții titrate de lucru sau titrant.

Metode de preparare a soluțiilor titrate:

a) Metoda probelor precis calculate și cântărite

Se calculează masa substanței necesară pentru prepararea soluției funcție de volumul și concentrația molară a echivalentului ei. Apoi se cântărește precis (la balanța analitică) masa probei calculată, se trece cantitativ într- un balon cotat, se adaugă solvent pentru dizolvare (~1/3 din volumul balonului), apoi se completează până la semn cu solvent, se astupă și se agită. Titrul și concentrația molară a echivalentului se calculează din relațiile:

$$T(\text{sol. A}) = \frac{m(A)}{V'(\text{sol. A})}; c(\frac{1}{z} A) = \frac{m(A) \cdot 1000}{V'(\text{sol. A}) \cdot M(\frac{1}{z} A)}$$

Unde $V'(\text{sol. A})$ - volumul soluției substanței A, ml.

În așa mod se pot prepara soluții titrate numai a acelor substanțe care corespund anumitor cerințe de stabilitate și puritate. Aceste substanțe se numesc substanțe standard, substanțe etalon sau titrosubstanțe.

Cerințele față de substanțele standard:

- Compoziție bine definită și cunoscută (să corespundă exact formulei);
- neschimbarea compoziției în contact cu aerul;
- chimic pură;
- solubilă în solventul ales, dând soluții stabile;
- e de dorit să aibă o masă molară a echivalentului cât mai mare.

Soluțiile titrate preparate astfel se numesc soluții standard primare.

b) Metoda probelor aproximativ calculate și cântărite

Esența metodei constă în calcularea și cântărirea aproximativă a probei de substanță necesară pentru prepararea soluției de o concentrație apropiată de cea cerută și stabilirea ulterioară a concentrației exacte (acest proces este numit standardizare) prin titrarea ei cu o soluție standard primară potrivită.

De exemplu: $A + B = AB$,

unde **A** – substanța standard;

B – substanța concentrația soluției căreia trebuie stabilită (precizată).

$$n\left(\frac{1}{z_A} A\right) = n\left(\frac{1}{z_B} B\right);$$

$$c\left(\frac{1}{z_A} A\right) \cdot V(A) = c\left(\frac{1}{z_B} B\right) \cdot V(B)$$

Soluțiile preparate în acest mod se numesc **soluții cu titrul stabilit** sau **soluții standard secundare**.

c) Prepararea soluțiilor titrate folosind „fixanale”

Cantități precise de substanțe solide chimic pure sau soluții de substanțe ce conțin cantități precis cunoscute sunt introduse, în condiții de uzină, în fiole speciale de sticlă (numite „fixanale”) ale căror capete se topesc.

Pentru prepararea soluției fiola se sparge deasupra unei pâlnii introdusă într-un balon cotat; conținutul fiolei se trece în întregime în balon, se spală bine cu apă (solvent), apoi volumul soluției se completează până la semn cu solvent, se astupă și se agită. Știind cantitatea de substanță (este indicat pe fiolă) și volumul balonului cotat, cunoaștem și concentrația molară a echivalentului soluției preparate.

11.4. CALCULELE ÎN ANALIZA TITRIMETRICĂ

11.4.1. Însemnări

- A - substanța de analizat (sau orice substanță);
- B - substanța ce se conține în soluția titrată (titrantul);
- $V_p(A)$ - volumul părții alicote de soluție a substanței de analizat, *l*;
- $V(B)$ - volumul titrantului (soluției titrate), ce se consumă la titrarea substanței de analizat sau părții alicote a ei, *l*;
- $V_b(A)$ - volumul soluției de analizat (balonului cotate în care se găsește substanța de analizat), *l*;
- V' - volumul soluției corespunzătoare, *ml*;
- $n(A)$ - cantitatea de substanță A, *mol*;
- $n(1/zA)$ - cantitatea de substanță a echivalentului substanței A, *mol*;
- $\omega(A)$ - partea de masă a substanței de dozat A în modelul de analizat (sau într-o soluție), %
- $c(A)$ - concentrația molară a soluției substanței A, *moli/l*;
- $c(1/z A)$ - concentrația molară a echivalentului soluției substanței A, *moli/l*;
- $M(A)$ - masa molară a substanței A, *g/mol*;
- $M(1/zA)$ - masa molară a echivalentului substanței A, *g/mol*;
- $m(A)$ - masa substanței A, *g*;
- $1/z$ - factorul de echivalență, calculat pentru substanța dată și reacția concretă;
- z - numărul de echivalență;
- $T(A)$ - concentrația de masă numită titru (masa substanței A ce se conține într-un ml de soluție), *g/ml*;

- $T'(A)$ - concentrația de masă exprimată în g/100 ml (masa substanței A ce se conține în 100 ml de soluție);
- ρ - densitatea soluției (masa unei unități de volum de soluție), g/cm³ ori g/ml;
- $T(B/A)$ - titrul soluției titrate B în raport cu substanța de dozat A (masa substanței de dozat A care reacționează sau este echivalentă cu 1 ml soluție titrată B), g/ml;
- F - factorul de concentrație (sau K – coeficientul de corecție) – raportul dintre concentrația practică (reală) și cea teoretică (aproximativă);
- a - masa probei modelului de analizat (sau masa probei de soluție ce se analizează), g.

11.4.2. Modurile numerice de exprimare a compoziției soluțiilor și raporturile dintre ele.

$$\omega(A) = \frac{m(A) \cdot 100}{a} = \frac{m(A) \cdot 100}{m(sol.A)} \quad (11.1)$$

$$\rho = \frac{a(sol.A)}{V'(sol.A)} = \frac{m(sol.A)}{V'(sol.A)} \quad (11.2)$$

$$\omega(A) = \frac{m(A) \cdot 100}{\rho \cdot V'(sol.A)} \quad (11.3)$$

$$c(A) = \frac{n(A)}{V(A)} = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V(A)} = \frac{m(A) \cdot 1000}{M(A) \cdot V'(A)} = \frac{\omega(A) \cdot 10 \cdot \rho}{M(A)} \quad (11.4)$$

$$c(\frac{1}{z}A) = \frac{n(\frac{1}{z}A)}{V(A)} = \frac{m(A)}{M(\frac{1}{z}A) \cdot V(A)} = \frac{m(A) \cdot 1000}{M(\frac{1}{z}A) \cdot V'(A)} = \frac{\omega(A) \cdot 10 \cdot \rho}{M(\frac{1}{z}A)} \quad (11.5)$$

$$T(A) = \frac{m(A)}{V'(A)} = \frac{c(A) \cdot M(A)}{1000} = \frac{c(\frac{1}{z}A) \cdot M(\frac{1}{z}A)}{1000} = \frac{\omega(A) \cdot \rho}{100} \quad (11.6)$$

$$T'(A) = \frac{m(A) \cdot 100}{V'(A)} = T(A) \cdot 100 = \frac{c(\frac{1}{z}A) \cdot M(\frac{1}{z}A)}{10} = \omega(A) \cdot \rho \quad (11.7)$$

$$T(B/A) = \frac{m(A)}{V'(B)} = \frac{c(\frac{1}{z_B} B) \cdot M(\frac{1}{z_A} A)}{1000} = T(B) \frac{M(\frac{1}{z_A} A)}{M(\frac{1}{z_B} B)} \quad (11.8)$$

Deducerea formulei 11.8

$$n\left(\frac{1}{z_A} A\right) = n\left(\frac{1}{z_B} B\right); \quad \frac{T_{B/A} \cdot V'(B)}{M(\frac{1}{z_A} A)} = \frac{c(\frac{1}{z_B} B) \cdot V'(B)}{1000}; \quad \text{deci}$$

$$T_{B/A} = \frac{c\left(\frac{1}{z_B} B\right) \cdot M\left(\frac{1}{z_A} A\right)}{1000}$$

$$c(\frac{1}{z} A) = \frac{c(A) \cdot M(A)}{M(\frac{1}{z} A)} = z \cdot c(A) \quad (11.9)$$

$$K = F = \frac{c(\text{practică})}{c(\text{teoretică})} = \frac{c_{pr.}(A)}{c_{teor.}(A)} = \frac{c_{pr.}(\frac{1}{z} A)}{c_{teor.}(\frac{1}{z} A)} = \frac{T_{pr.}(A)}{T_{teor.}(A)} = \frac{T_{pr.}(B/A)}{T_{teor.}(B/A)} \quad (11.10)$$

11.4.3. Formulele de calcul ale cantității de substanță A și cantității de substanță a echivalentului substanței A.

$$n(A) = \frac{m(A)}{M(A)} = c(A) \cdot V(sol.A) = c(A) \cdot V'(sol.A) \cdot 10^{-3} = \frac{T(A) \cdot V'(sol.A)}{M(A)} \quad (11.11)$$

$$n(\frac{1}{z} A) = \frac{m(A)}{M(\frac{1}{z} A)} = c(\frac{1}{z} A) \cdot V(sol.A) = c(\frac{1}{z} A) \cdot V'(sol.A) \cdot 10^{-3} = \frac{T(A) \cdot V'(sol.A)}{M(\frac{1}{z} A)} \quad (11.12)$$

Toate calculele în analiza titrimetrică se fac în baza legii echivalenților. Deci pentru deducerea formulelor de calcul în primul rând, se scrie legea echivalenților, apoi se exprimă cantitatea de substanță a echivalentului substanței date, sau cantitatea de substanță (dacă formula echivalentului coincide cu formula moleculară a substanței date) prin unul din variantele arătate în relațiile (11.11) și (11.12).

11.4.4. Calculele la prepararea soluțiilor.

a) *Formulele de calcul a masei substanței solide A necesare pentru prepararea unei soluții cu volumul și concentrația cunoscute.*

Din relațiile 11.3 – 11.6 (compartimentul 11.4.2) obținem:

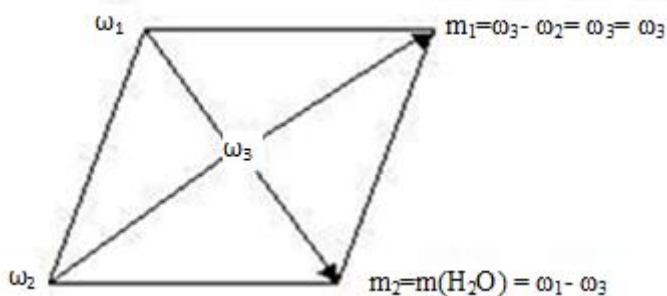
$$m(A) = \frac{\omega(A) \cdot \rho(sol.A) \cdot V'(sol.A)}{100} = c(A) \cdot V(sol.A) \cdot M(A) = c(A) \cdot V'(sol.A) \cdot 10^{-3} \cdot M(A) =$$

$$c(\frac{1}{z}A) \cdot V(sol.A) \cdot M(\frac{1}{z}A) = c(\frac{1}{z}A) \cdot V'(sol.A) \cdot 10^{-3} \cdot M(\frac{1}{z}A) = T(A) \cdot V'(sol.A) \quad (11.13)$$

b) Calculele la prepararea unei soluții a unei substanțe prin diluare a altei soluții mai concentrate a aceleiași substanțe.

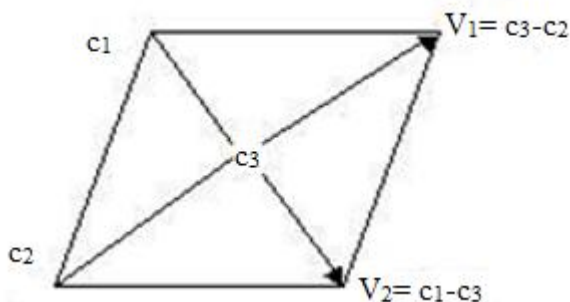
Probleme de acest tip se pot rezolva, aplicînd **regula dreptunghiului**.

Fie că amestecăm o soluție a substanței A cu partea de masă $\omega_1(A)$ cu apă (se consideră soluția A cu $\omega_2(A)=0$) și obținem altă soluție cu o parte de masă intermediară $\omega_3(A)$. Scriem în partea stîngă a dreptunghiului valorile $\omega_1(A)$ și $\omega_2(A)$, iar în centrul lui $\omega_3(A)$. În partea dreaptă a dreptunghiului scriem valorile maselor ce se obțin la scăderea părților de masă după diagonală (din valorile mai mari scădem cele mai mici).



Unde m_1 și m_2 sunt masele soluțiilor (cu părțile de masă ω_1 și respectiv ω_2) ce se amestecă și se obține soluția cu ω_3 și masa $m_1 + m_2$.

În mod analog se aplică regula dreptunghiului când se amestecă două soluții a unei și aceleiași substanțe cu diferite valori a concentrației molare (molare a echivalentului sau titrului).



Unde V_1 și V_2 sunt volumele soluțiilor ce se amestecă pentru a obține soluția cu concentrația c_3 și volumul $(V_1 + V_2)$. Dacă $c_1 > c_2$, atunci $c_3 > c_2$ și $V_1 = c_3 - c_2$, $V_2 = c_1 - c_3$. În cazul când prima soluție se amestecă cu apă (se diluează) $c_2 = 0$.

Problemă. Să se calculeze volumul de acid clorhidric concentrat cu $\omega_1(\text{HCl}) = 38\%$ și densitatea $1,19 \text{ g/ml}$ (g/cm^3) necesar pentru prepararea a 500 ml soluție $0,1$ molară de acid clorhidric.

Rezolvare

Varianta I. Calculăm masa clorurii de hidrogen ce se conține în 500 ml soluție cu $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

$$\frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{sol.HCl});$$

$$m(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{sol.HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 500 \cdot 10^{-3} \cdot 36,5 = 1,825 \text{ g}$$

Calculăm masa soluției concentrate de HCl care conține $1,825 \text{ g}$ HCl.

$$\omega(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100}{m(\text{sol.HCl})}; \quad m(\text{sol.HCl}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100}{\omega(\text{HCl})} = \frac{1,825 \cdot 100}{38} = 4,80 \text{ g}$$

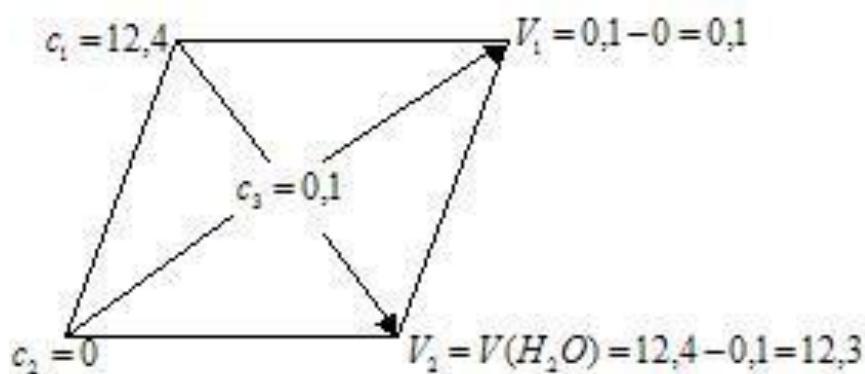
Cunoscând densitatea soluției de acid clorhidric concentrat, calculăm volumul ei (a se vedea relația 11.2).

$$\rho = \frac{m(\text{sol.HCl})}{V'(\text{sol.HCl})}; \quad V'(\text{sol.HCl}) = \frac{m(\text{sol.HCl})}{\rho(\text{sol.HCl})} = \frac{4,80}{1,19} = 4,04 \text{ ml}$$

Varianta II. Calculăm concentrația molară a soluției HCl cu $\omega_1(\text{HCl}) = 38\%$ (a se vedea relația 11.4).

$$c(\text{HCl}) = \frac{\omega(\text{HCl}) \cdot 10 \cdot \rho(\text{sol.HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{38 \cdot 10 \cdot 1,19}{36,5} \approx 12,4 \text{ mol/l}$$

Alcătuiți schema grafică în conformitate cu regula dreptunghiului.



$$\text{Deci } \frac{V_1}{V_2} = \frac{0,1}{12,3}; \text{ și}$$

$$V_3 = V_1 + V_2 = 0,1 + 12,3 = 12,4 \text{ ml}$$

Unde V_1 – volumul soluție cu concentrația 12,4 mol/l. V_2 – volumul apei; V_3 – volumul soluției cu concentrația 0,1 mol/l.

Calculăm volumul soluției concentrate de HCl ($c(\text{HCl}) = 12,4$ mol/l) necesar pentru prepararea a 500 ml soluție 0,1 molară HCl:

$$\frac{V(\text{sol.HCl})_{\text{conc.}}}{V(\text{sol.HCl})_{\text{dil.}}} = \frac{C(\text{HCl})_{\text{dil.}}}{C(\text{HCl})_{\text{conc.}}} \text{ și } \frac{x}{500} = \frac{0,1}{12,4}$$

$$X = \frac{500 \cdot 0,1}{12,4} = 4,04 \text{ ml}$$

X - volumul sol. concentrate de HCl necesar pentru prepararea a 500 ml sol. 0,1 molară de HCl.

Varianta III. Calculăm concentrația molară a soluției concentrate de HCl și o notăm prin c_1

$$c_1(\text{HCl}) = \frac{\omega(\text{HCl}) \cdot 10 \cdot \rho(\text{sol.HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{38 \cdot 10 \cdot 1,19}{36,5} \approx 12,4 \text{ mol/l}$$

Scriem relația pentru cantitatea de substanță HCl pentru soluția concentrată de acid (n_1) și pentru soluția 0,1 molară de HCl (n_2).

$$n_1(\text{HCl}) = c_1(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{sol.HCl}); \quad n_2(\text{HCl}) = c_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{sol.HCl});$$

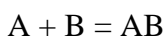
$$n_1(\text{HCl}) = n_2(\text{HCl}) \text{ și } c_1(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{sol.HCl}) = c_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{sol.HCl})$$

$$12,4 \cdot x = 0,1 \cdot 500; \quad x = \frac{500 \cdot 0,1}{12,4} = 4,04 \text{ ml} - \text{volumul soluției de acid clorhidric}$$

cu $\omega(\text{HCl}) = 38\%$ și $\rho(\text{sol.HCl}) = 1,19$ g/ml necesar pentru prepararea a 500 ml soluție 0,1 molară de HCl.

11.4.5. Calculul concentrației soluției substanței B în rezultatul titrării cu ea a soluției titrate de substanță A (sau a unei probe de substanță standard A).

Scriem legea echivalențelor pentru reacția:



$$n(\frac{1}{z_A} A) = n(\frac{1}{z_B} B)$$

$c(\frac{1}{z_A} A) \cdot V(sol.A) = c(\frac{1}{z_B} B) \cdot V(sol.B)$ - titrarea prin metoda de pipetare și

$$c(\frac{1}{z_B} B) = \frac{c(\frac{1}{z_A} A) \cdot V(sol.A)}{V(sol.B)} \quad (11.14) \quad \text{sau}$$

$\frac{m(A)}{M(\frac{1}{z_A} A)} = c(\frac{1}{z_B} B) \cdot V(sol.B)$ -titrarea probei în întregime de substanță standardă A

$$\text{și} \quad c(\frac{1}{z_B} B) = \frac{m(A)}{M(\frac{1}{z_A} A) \cdot V(sol.B)} \quad (11.15)$$

11.4.6. Formulele de calcul a masei substanței de dozat A în rezultatul titrării unei probe a ei în întregime.

a) Metoda directă de titrare

Fie că substanța de dozat se trece cantitativ într-un balon de titrare, se dizolvă într-un volum arbitrar de apă și se titrează direct cu soluția titrată B. În conformitate cu ecuația reacției $A + B = AB$, scriem legea echivalenților.

$$n(\frac{1}{z_A} A) = n(\frac{1}{z_B} B)$$

$\frac{m(A)}{M(\frac{1}{z_A} A)} = c(\frac{1}{z_B} B) \cdot V(B)$ - când cunoaștem concentrația molară a echivalentului titrantului B.

$$m(A) = c(\frac{1}{z_B} B) \cdot V(B) \cdot M(\frac{1}{z_A} A) = c(\frac{1}{z_B} B) \cdot V'(B) \cdot 10^{-3} \cdot M(\frac{1}{z_A} A) \quad (11.16)$$

$\frac{m(A)}{M(\frac{1}{z_A} A)} = \frac{T(B)}{M(\frac{1}{z_B} B)} \cdot V'(B)$ - când cunoaștem titrul soluției titrate B.

$$m(A) = \frac{T(B) \cdot V'(B) \cdot M(\frac{1}{z_A} A)}{M(\frac{1}{z_B} B)} \quad (11.17)$$

Când cunoaștem titrul titrantului în raport cu substanța de dozat T(B/A), formula de calcul are aspectul:

$$m(A) = T_{B/A} \cdot V'(B) \quad (11.18)$$

În cazul când se știe factorul de concentrație (coeficientul de corecție) și concentrația teoretică a titrantului, formulele respective de calcul sunt:

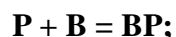
$$m(A) = F_B \cdot c_{teor.}(\frac{1}{Z_B} B) \cdot V(B) \cdot M(\frac{1}{Z_A} A) \quad (11.16a)$$

$$m(A) = \frac{F_B \cdot T_{teor.}(B) \cdot V'(B) \cdot M(\frac{1}{Z_A} A)}{M(\frac{1}{Z_B} B)} \quad (11.17a)$$

$$m(A) = F_B \cdot T_{teor. B/A} \cdot V'(B) \quad (11.18a)$$

b) *Metoda indirectă de titrare.*

În acest caz substanța de dozat A reacționează cu un reactiv luat în exces, iar produsul de reacție se titreză cu soluția titrată B (a se vedea compartimentul 11.2).

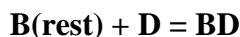


$$n(\frac{1}{Z_A} A) = n(\frac{1}{Z_B} B)$$

Deoarece legea echivalenților are același aspect ca și la titrarea directă atunci și formulele de calcul vor fi aceleași (11.16, 11.17, 11.18, 11.16a, 11.17a, 11.18a).

c) *Metoda de titrare prin diferență (titrarea după rest).*

În acest caz substanța de dozat A se face să reacționeze cu un exces de soluție titrată B (volum cunoscut), iar restul de soluție B se titreză cu altă soluție titrată D.



$$\text{Fiindcă } n(\frac{1}{Z_A} A) = n(\frac{1}{Z_B} B)_{\text{reactionat}}$$

$$n(\frac{1}{Z_B} B)_{\text{reactionat}} = n(\frac{1}{Z_B} B) - n(\frac{1}{Z_B} B)_{\text{rest}} \text{ și } n(\frac{1}{Z_B} B)_{\text{rest}} = n(\frac{1}{Z_D} D),$$

atunci legea echivalenților, care stă la baza deducerii formulelor de calcul a masei substanței A, are aspectul:

$$n(\frac{1}{Z_A} A) = n(\frac{1}{Z_B} B) - n(\frac{1}{Z_D} D)$$

$$\frac{m(A)}{M(\frac{1}{Z_A} A)} = c(\frac{1}{Z_B} B) \cdot V(sol.B) - c(\frac{1}{Z_D} D) \cdot V(sol.D)$$

$$\begin{aligned}
m(A) &= \left(c(\frac{1}{Z_B} B) \cdot V(sol.B) - c(\frac{1}{Z_D} D) \cdot V(sol..D) \right) \cdot M(\frac{1}{Z_A} A) = \\
&= \left(F_B \cdot c_{teor.}(\frac{1}{Z_B} B) \cdot V'(sol.B) \cdot 10^{-3} - F_D \cdot c_{teor.}(\frac{1}{Z_D} D) \cdot V'(sol..D) \cdot 10^{-3} \right) \cdot M(\frac{1}{Z_A} A) = \\
&= c_{teor.}(\frac{1}{Z_B} B) \cdot 10^{-3} \cdot M(\frac{1}{Z_A} A) \cdot (F_B \cdot V'(sol.B) - F_D \cdot V'(sol..D)) = \\
&= T_{teor.}(B/A) \cdot (F_B \cdot V'(sol.B) - F_D \cdot V'(sol..D)) \quad (11.19)
\end{aligned}$$

11.4.7. Calcularea masei substanței de dozat A în cazul titrării unei părți alicote a ei (metoda de pipetare).

Deoarece în acest caz substanța de dozat se trece cantitativ într-un balon cotate și, după dizolvare și diluare până la semn, se titrează numai o parte alicotă a ei, luată cu pipeta, legea echivalențelor va avea aspectul:

$$n(\frac{1}{Z_A} A) = n(\frac{1}{Z_B} B) \cdot \frac{V_{b.c.}}{V_{pip.}} - \text{pentru titrările directe și prin metoda de substituție;}$$

$$n(\frac{1}{Z_A} A) = \left(n(\frac{1}{Z_B} B) - n(\frac{1}{Z_D} D) \right) \cdot \frac{V_{b.c.}}{V_{pip.}} - \text{pentru titrarea prin diferență,}$$

Unde $\frac{V_{b.c.}}{V_{pip.}}$ este raportul dintre volumele balonului cotate, în care se conține soluția

substanței de analizat A, și a pipetei (părții alicote de soluție a substanței A).

12. VOLUMETRIA PRIN REACTII ACIDO-BAZICE.

12.1. Esența și clasificarea metodelor volumetrice prin reacții acido-bazice.

Metodele volumetrice prin reacții acido-bazice au la bază reacții dintre acizi și baze:



Aceste metode se aplică pentru dozarea:

- Bazelor și altor substanțe cu proprietăți de bază titrându-le cu soluții titrate de acizi tari (acidimetria);
- Acizilor și altor substanțe cu proprietăți de acizi titrându-i cu soluții titrate de baze tari (alcalimetria). Deci, deosebim metode volumetrice prin reacții acido-bazice: a) acidimetria; b) alcalimetria.

Acidimetria

Esența metodei acidimetrice constă în titrarea substanțelor cu proprietăți de bază cu soluție titrată de HCl cu $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ (sau cu soluție titrată de alt acid tare (H_2SO_4 , HClO_4) de aceeași concentrație molară a echivalentului), iar punctul de echivalență se determină cu ajutorul indicatorilor acido- bazici.

HCl, H_2SO_4 și HClO_4 nu sunt substanțe- standard și soluția titrată a acestor acizi se prepară prin metoda probelor aproximativ calculate și cântărite. Apoi se precizează concentrația soluției preparate titrând cu ea o soluție titrată a unei substanțe- standard $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sau Na_2CO_3 anhidru (sol. standard- primară).

Alcalimetria

Esența metodei alcalimetrice constă în titrarea substanțelor cu proprietăți de acid cu soluție titrată de bază tare NaOH sau KOH cu concentrația molară 0.1 mol/l , iar punctul de echivalență se determină cu ajutorul indicatorilor acido- bazici. NaOH și KOH nu sunt substanțe standard, deci soluția titrată a lor se prepară aproximativ, apoi se standardizează (se precizează concentrația) titrând cu ea o soluție standard- primară de acid oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sau succinic $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, sau titrând soluția standard- secundară de acid clorhidric.

Indicatori acido- bazici

La titrarea unui acid cu o bază sau invers are loc schimbarea $c(\text{H}^+)$, deci a pH-ului soluției. Aceasta reiese din produsul ionic al apei:

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

$$(pH + pOH = pK_{\text{H}_2\text{O}} = 14)$$

caracteristică pentru orice soluție apoasă. În punctul de echivalență pH-ul va avea valoarea caracteristică pentru soluția de sare formată. La titrarea acidului tare cu bază tare (sau invers) - $\text{pH} = 7$. La titrarea acidului slab cu bază tare (sau invers) - $\text{pH} > 7$. Latitrarea unei baze slabe cu acid tare (sau invers) - $\text{pH} < 7$. Deci, în calitate de indicatori în volumetria prin reacții acido-bazice se utilizează substanțele organice care-și modifică culoarea în funcție de pH-ul soluției.

Cerințele față de indicatorii acido-bazici.

- 1) Culoarea indicatorului să difere la o schimbare cât mai mică a pH-ului;
- 2) Schimbarea culorii indicatorului să fie bruscă și într-un interval mic al pH-ului;
- 3) Culoarea indicatorului să fie destul de intensivă;
- 4) Cantitatea de titrant (acid tare sau bază tare) necesară pentru schimbarea culorii să fie atât de mică, încât să nu altereze rezultatul titrării;
- 5) Schimbarea culorii să fie un proces reversibil.

Din multitudinea de substanțe organice care-și modifică culoarea în funcție de pH-ul soluției

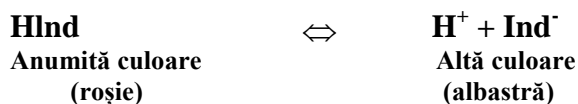
îndeplinesc aceste condiții cca 20-22 substanțe.

12.2. Teoria indicatorilor acido-bazici.

12.2.1. Teoria ionică a indicatorilor acido-bazici (Ostwald.1894)

Conform aceste teorii indicatorii acido-bazici sunt acizi slabi organici sau baze slabe organice la care moleculele neionizate și ionii posedă culori diferite.

Exemplu: Turnesol - acid slab organic HInd



La titrarea acido-bazică se schimbă $c(\mathbf{H^+})$ și echilibrul de mai sus se deplasează la dreapta sau stânga, ca rezultat indicatorul își modifică culoarea.

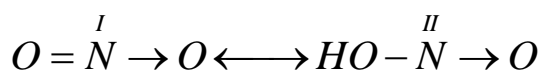
Neajunsurile acestei teorii:

- Nu este clar de ce unele substanțe organice sunt colorate;
- Culoarea indicatorilor acido-bazici nu virează atât de rapid cum ar rezulta dintr-un proces ionic.

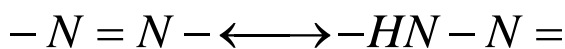
12.2.2. Teoria cromoforică a indicatorilor acido-bazici.

Conform acestei teorii culoarea substanței organice este funcție a structurii ei moleculare și în rezultatul unei regrupări intramoleculare se schimbă structura și în același timp-culoarea. Culoarea substanței organice se datorează unor anumite grupe de atomi în componența moleculei. Aceste grupe de atomi de regulă conțin legături duble și se numesc cromofori.

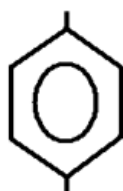
Exemple:



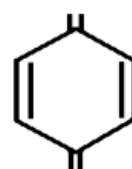
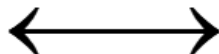
Nitrogrupa



Azogrupa



Grupa benzenica

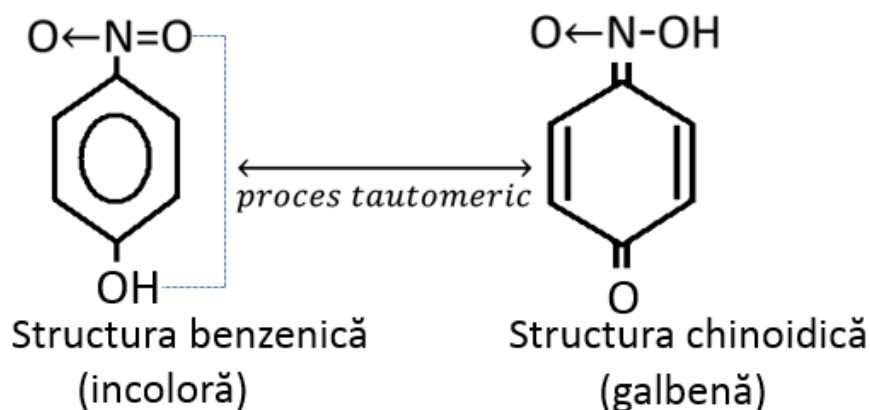


Grupa chinoidica

La regruparea intramoleculară iau naștere (sau dispar) grupe cromoforice. Are loc transformarea

izomerică numita tautomerie (proces reversibil).

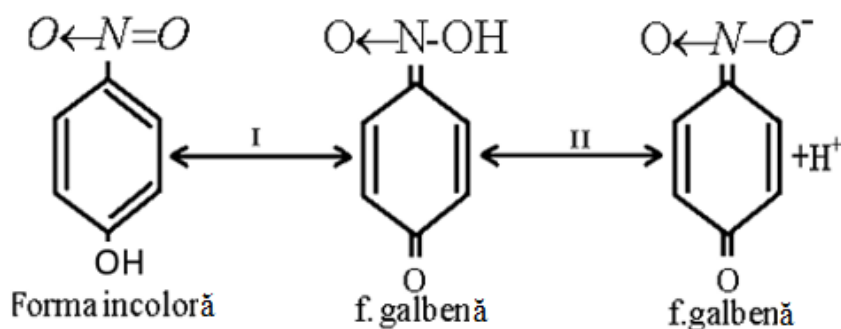
Exemplu: **paranitrofenolul**.



Neajunsul acestei teorii: nu- i clar de ce substanțele își schimbă culoarea în funcție de pH- ul soluției.

12.2.3. Teoria iono-cromoforică a indicatorilor acido-bazici.

Această teorie presupune existența a două procese reversibile: tautomeric și ionic. Cel puțin un tautomer este acid slab sau baza slabă.



În mediu acid are loc deplasarea echilibrului II și I spre stânga, se observă forma incoloră, iar în mediu bazic- spre dreapta. Procesul tautomeric (echilibrul I) decurge mai lent comparativ cu procesul ionic (echilibrul II), deci schimbarea culorii se va produce relativ lent.

12.2.4 Intervalul de viraj al indicatorilor acido-bazici



$$K_{taut.} = \frac{c(HInd)}{c(HInd^0)}$$

$$K_{ion} = \frac{c(H^+) \cdot c(Ind^-)}{c(HInd)}$$

$$K_{taut.} \cdot K_{ion} = K_{ind} = \frac{c(H^+) \cdot c(Ind^-)}{c(HInd^0)} = \frac{c(H^+) \cdot c(f. alcalină)}{c(f. acidă)}$$

$$c(H^+) = K_{ind.} \cdot \frac{c(f. acidă)}{c(f. alcalină)}$$

$$pH = -\lg c(H^+) = pK_{ind} - \lg \frac{c(f. acide)}{c(f. alcaline)}$$

Din această formulă se deduce intervalul pH în care indicatorul își schimbă culoarea. Pentru aceasta trebuie de menționat că ochiul unui individ observă schimbarea culorii atunci când concentrația unei forme colorate este aproximativ de 10 ori mai mare decât a celeilalte forme.

$$pH_1 = pK_{ind} - \lg \frac{10}{1} = pK_{ind} - 1$$

$$pH_2 = pK_{ind} - \lg \frac{1}{10} = pK_{ind} + 1$$

$$pH_{1,2} = pK_{ind} \pm 1$$

Intervalul pH de viraj al unor indicatori.

Indicator	Schimbarea culorii	$pH_1 - pH_2$	<u>pT</u>
Fenolftaleina	incolor-roșie	8,2 - 10,0	9,0
Turnesol	roșie-albastră	5,0 - 8,0	7,0
Roșu de metil	roșie-galbenă	4,2 - 6,2	5,0
Metiloranj	roșie-oranj	3,1 - 4,4	4,0

pT- valoarea pH-ului din interiorul intervalului de viraj la care se observă clar schimbarea culorii.

12.3. Curbele de titrare acido- bazică

O problemă importantă în titrimetrie este alegerea corectă a indicatorului pentru stabilirea **punctului de echivalență**. Pentru aceasta este necesar să cunoaștem **pT a indicatorilor** și **curbele de titrare** a acizilor sau bazelor.

Curbele de titrare sunt reprezentarea grafică a schimbării valorilor pH teoretic calculate pentru o titrare acido-bazică în funcție de volumul soluției titrate adăugat.

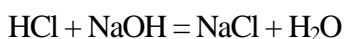
12.3.1. Titrare acizilor tari cu baze tari (sau invers)

Fie că titrăm 100 ml sol. HCl cu $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ cu sol. NaOH de aceeași concentrație.

1) $V(\text{sol. NaOH}) = 0$; $c(\text{H}^+) = c_0(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$;

$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 0,1 = 1$

La titrare are loc reacția:



$$c(\text{H}^+) = C(\text{HCl}) = \frac{c_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{rest}}}{V(\text{sol.sumare})} \quad - \quad \text{formula de calcul a } c(\text{H}^+) \text{ la titrare până la punctul de echivalență.}$$

- 2) $V(\text{sol. NaOH}) = 90 \text{ ml}$, $V(\text{sol. HCl})_{\text{rest}} = 10 \text{ ml}$
 $c(\text{H}^+) = \frac{0,1 \cdot 10}{190} \approx 5 \cdot 10^{-3}$; $\text{pH} = -\lg 5 \cdot 10^{-3} = 2,3$
- 3) $V(\text{sol. NaOH}) = 99 \text{ ml}$, $V(\text{sol. HCl})_{\text{rest}} = 1 \text{ ml}$;
 $c(\text{H}^+) = \frac{0,1 \cdot 1}{199} \approx 5 \cdot 10^{-4}$; $\text{pH} = -\lg 5 \cdot 10^{-4} = 3,3$
- 4) $V(\text{sol. NaOH}) = 99,9 \text{ ml}$, $V(\text{sol. HCl})_{\text{rest}} = 0,1 \text{ ml}$;
 $c(\text{H}^+) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{199,9} \approx 5 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = -\lg 5 \cdot 10^{-5} = 4,3$
- 5) $V(\text{sol. NaOH}) = 100 \text{ ml}$ - **Punctul de echivalență.**
 $\text{pH} = \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 7$

După punctul de echivalență calculăm $c(\text{OH}^-)$, apoi pOH și pH luând în considerație excesul de bază adăugat.

6),7),8) $V(\text{s. NaOH}) > 100 \text{ ml}$.

Formula de calcul a $c(\text{OH}^-)$ și pH :

$$c(\text{OH}^-) = \frac{c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{s. NaOH})_{\text{exces}}}{V(\text{sol. sumare})}; \quad \text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-);$$

$$6) V(\text{s. NaOH}) = 100,1 \text{ ml}; \quad c(\text{OH}^-) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\lg 5 \cdot 10^{-5} = 4,3$$

$$\text{pH} = 14 - 4,3 = 9,7$$

$$7) V(\text{s. NaOH}) = 101 \text{ ml}; \quad c(\text{OH}^-) = \frac{0,1 \cdot 1}{201} = 5 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{pOH} = -\lg 5 \cdot 10^{-4} = 3,3$$

$$\text{pH} = 14 - 3,3 = 10,7$$

$$8) V(\text{s. NaOH}) = 110 \text{ ml}; \quad c(\text{OH}^-) = \frac{0,1 \cdot 10}{210} \approx 5 \cdot 10^{-3};$$

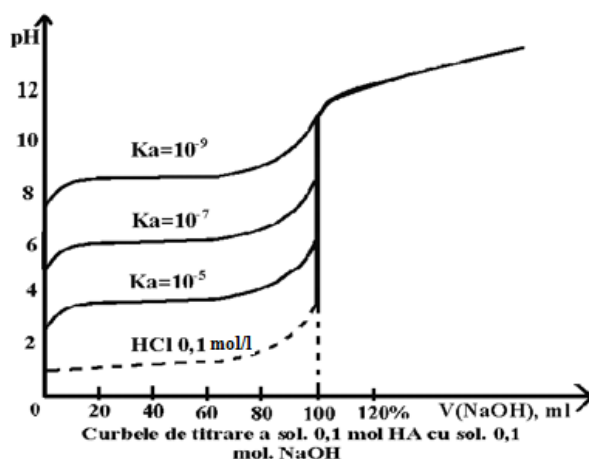
$$\text{pOH} = -\lg 5 \cdot 10^{-3} = 2,3$$

$$\text{pH} = 14 - 2,3 = 11,7$$

Tabel. Rezultatele titrării teoretice:

Nr	1	2	3	4	5	6	7	8
V(sol. NaOH), ml	0	90	99	99,9	100	100,1	101	110
pH	1	2,3	3,3	4,3	7,0	9,7	10,7	11,7

Rezultatele titrării teoretice sunt folosite pentru construirea curbei de titrare.



Concluzii:

- Punctul de echivalență coincide cu punctul de neutralizare.
- În timp ce adăugarea a 99,9 % NaOH pH variază de la 4,3 la 9,7 unități, adăugarea a numai 0,2 % NaOH (0,2 ml sol.) conduce la o schimbare bruscă a pH-ului de la 4,3 până la 9,7 ($\approx 5,5$ unități).

Dacă titrăm 10 ml (nu 100 ml) atunci schimbarea bruscă a pH-ului în jurul punctului de echivalență va avea loc la adăugarea a 0,02 ml, adică a unei picături de sol. NaOH.

Această schimbare bruscă a pH-ului se numește **saltul pH-ului pe curba de titrare**. El ne dă posibilitatea să alegem corect indicatorul, **pT** a cărui trebuie să se găsească în limita acestui salt, atunci eroarea nu va depăși o picătură.

Saltul pH-ului pe curba de titrare este funcție a concentrației componentilor ce se titrează (la mărirea concentrației crește și saltul).

Dacă $c(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$, atunci saltul pH-ului va constitui $\approx 7,5$ unități, iar la titrarea acestor soluții cu concentrația molară 0,01 mol/l saltul pH-ului va constitui $\approx 3,5$ unități.

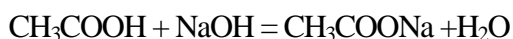
12.3.2. Titrarea acizilor slabi cu baze tari.

Se titrează 100ml sol. 0,1 mol CH_3COOH cu sol. NaOH de aceeași concentrație.

- $V(\text{sol. NaOH})=0$; În sol. e prezent acidul CH_3COOH

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,88$$

Până la punctul de echivalență:



În soluție sunt rest. CH_3COOH și sarea formată CH_3COONa (adică- sol.tampon).

$$pH = pK_a^{CH_3COOH} - \lg \frac{c(CH_3COOH)}{c(CH_3COONa)} =$$

$$= pK_a^{acid} - \lg \frac{\frac{c_0(acid) \cdot V(acid)_{rest}}{V(sumar)}}{\frac{c_0(sare) \cdot V(sare)_f}{V(sumar)}} = pK_a^{acid} - \lg \frac{V(acid)_{rest}}{V(sare)_f}$$

$$2) V(s.NaOH)=90 \text{ ml}; \text{ pH}=4,76 - \lg \frac{10}{90} \approx 5,76$$

$$3) V(s.NaOH)=99 \text{ ml}; \text{ pH}=4,76 - \lg \frac{1}{99} \approx 6,76$$

$$4) V(s.NaOH)=99,9 \text{ ml}; \text{ pH}=4,76 - \lg \frac{0,1}{99,9} \approx 7,76$$

În punctul de echivalență

5) $V(s.NaOH)=V(s. CH_3COOH)=100\text{ml}$.

În sol. e prezentă sarea CH_3COONa cu $c=0,05 \text{ mol/l}$.

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_a^{acid} + \frac{1}{2} \lg c(sare) =$$

$$= 7 + \frac{4,76}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 8,73$$

După punctul de echivalență:

6), 7), 8). $c(OH^-)$ și pH-ul se calculează reieșind din excesul de bază adăugată (vezi cazul precedent).

$$6) c(OH^-) = \frac{c_0(NaOH) \cdot V(s.NaOH)_{exces}}{V(sumar)} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5};$$

$$pOH=4,3; \text{ pH}=14-4,3=9,7$$

$$7) c(OH^-) = \frac{0,1 \cdot 1}{201} = 5 \cdot 10^{-4}; \text{ pOH}=3,3; \text{ pH}=10,7$$

$$8) c(OH^-) = \frac{0,1 \cdot 10}{210} \approx 5 \cdot 10^{-3}; \text{ pOH}=2,3; \text{ pH}=11,7$$

Tabel. Rezultatele titrării teoretice:

Nr	1	2	3	4	5	6	7	8
V(s.NaOH), ml	0	90	99	99,9	100	100,1	101	110
pH	2,88	5,76	6,76	7,76	8,73	9,7	10,7	11,7

Curba de titrare (a se vedea capitolul 12.3.1.) și datele din tabel ne demonstrează:

- punctul de echivalență nu coincide cu punctul de neutralizare (se găsește în mediu bazic).
- saltul pH-ului pe curba de titrare este cu mult mai mic decât în cazul titrării acizilor tari.
- în calitate de indicator pot fi folosiți indicatorii cu $pT=7,76-9,7$. Adică din indicatorii enunțați mai sus poate fi utilizat numai fenolftaleina.

Saltul pH-ului pe curba de titrare este funcție a:

- conc. titrantului nu și a conc. acidului slab ce se titrează. Saltul crește la majorarea $c(\text{NaOH})$, ca și în cazul precedent;
- K_a a acidului slab ce se titrează. Cu cât K_a este mai mică (pK_a mai mare) cu atât saltul va fi mai mic. În acest caz vor diminua posibilitățile de alegere a indicatorilor.

Calcululele ne pot demonstra că pentru titrarea acizilor slabi și determinarea punctului de echivalență cu o eroare $\leq 0,1\%$ trebuie ca $K_a^{\text{HA}} \geq 10^{-7}$.

Concluzie: direct pot fi titrați acizi slabi care au $K_a^{\text{HA}} \geq 10^{-7}$

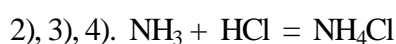
12.3.3. Titrarea bazelor slabe cu acizi tari.

Fie că titrăm 100 ml sol. NH_3 cu sol. 0,1 molară de HCl.

$V(\text{s. HCl})=0$; În sol. e prezentă baza NH_3 .

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b^{\text{NH}_3} + \frac{1}{2} \lg c(\text{NH}_3) = 14 - \frac{4,75}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 11,12$$

Până la punctul de echivalență:



În sol. sunt rest de NH_3 și sarea NH_4Cl formată (adică sol. tampon).

$$pH = 14 - pK_b^{\text{NH}_3} + \lg \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})} = 14 - pK_b^{\text{NH}_3} + \lg \frac{V(\text{NH}_3)_{\text{rest}}}{V(\text{sare})_f};$$

$$2) V(\text{s. HCl}) = 90 \text{ ml}; \quad pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{10}{90} = 8,25$$

$$3) V(\text{s. HCl}) = 99 \text{ ml}; \quad pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{1}{99} = 7,25$$

$$4) V(\text{s. HCl}) = 99,9 \text{ ml}; \quad pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,1}{99,9} = 6,25$$

5) Punctul de echivalență: $V(\text{s. NH}_3) = V(\text{s. HCl})$;

$V(\text{s. NH}_4\text{Cl}) = 200 \text{ ml}; \quad c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,05 \text{ mol/l}$;

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} - \frac{1}{2} pK_b^{NH_3} - \frac{1}{2} \lg c(\text{sare}) = 7 - \frac{4,75}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 5,27;$$

După punctul de echivalență:

$$6), 7), 8). \quad c(H^+) = \frac{c_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{exces}}}{V(\text{sumar})}$$

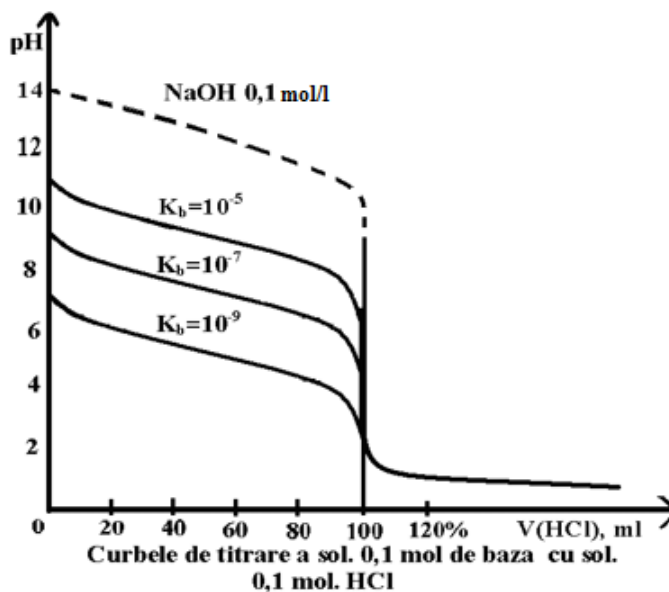
$$6) V(\text{s. HCl}) = 100,1 \text{ ml}; \quad c(H^+) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5}; \quad pH = -\lg 5 \cdot 10^{-5} = 4,3$$

$$7) V(\text{s. HCl}) = 101 \text{ ml}; \quad c(H^+) = \frac{0,1 \cdot 1}{201} = 5 \cdot 10^{-4}; \quad pH = -\lg 5 \cdot 10^{-4} = 3,3$$

$$8) V(\text{s. HCl}) = 110 \text{ ml}; \quad c(H^+) = \frac{0,1 \cdot 10}{210} = 5 \cdot 10^{-3}; \quad pH = -\lg 5 \cdot 10^{-3} = 2,3$$

Tabel. Rezultatele titrării teoretice.

Nr	1	2	3	4	5	6	7	8
V(s.HCl), ml	0	90	99	99,9	100	100,1	101	110
pH	11,2	8,25	7,25	6,25	5,27	4,3	3,3	2,3



Concluzii (din datele tabelului și curba de titrare construită):

- Punctul de echivalență se găsește în mediu acid.
- Saltul pH-ului este mai mic și se găsește în intervalul pH= 6,24- 4,3.
- În calitate de indicator pot fi utilizați roșul de metil ($pT= 5,5$) și metiloranjul ($pT= 4$, interv.= 3,1- 4,4).

Mărimea saltului pH de pe curba de titrare este **funcție a “c” titrantului** (cu creșterea ei se mărește și saltul) și a K_b a bazei slabe. Cu cât K_b este mai mică cu atât saltul este mai mic și este mai greu de ales indicatorul.

Prin calcule se poate argumenta că pot fi precis titrate direct numai bazele cu $K_b \geq 10^{-7}$.

Dacă am fi titrat o bază slabă cu un acid slab (sau invers) atunci saltul pH-ului lipsește aproape complet. Iată de ce în volumetria acido- bazeică ca titrant se utilizează acizi tari sau baze tari.

12.3.4. Titrarea amestecurilor de acizi și a acizilor polibazici.

12.3.4.1. Titrarea amestecului de acizi tari.

Curba de titrare coincide cu curba de titrare a unui singur acid cu $c(H^+)$ sumară.

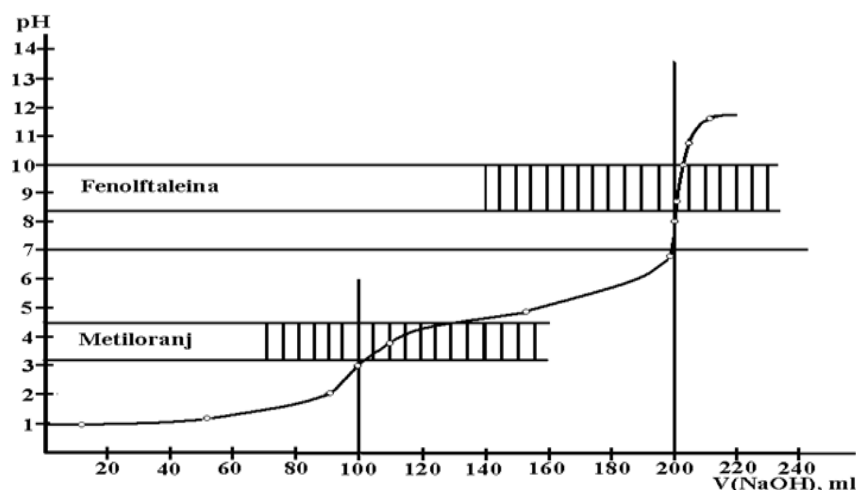
Exemplu: Amestecul de acizi HCl și HNO₃ cu $c(HCl)= c(HNO_3)= 0,1 \text{ mol/l}$ se titrează ca un singur acid cu $c(H^+)= 0,2 \text{ mol/l}$.

12.3.4.2. Titrarea amestecului de acid slab și acid tare.

În acest caz la început se titrează numai acidul tare și cu aplicarea unui indicator se poate titra numai acidul tare. În unele cazuri, mai rar întâlnite, cu ajutorul a doi indicatori pot fi dozați ambii acizi.

Exemplu: Amestecul de HCl și acid slab HA ($K_a \leq 10^{-5}$); În prezența metiloranjului ca indicator se titrează acidul tare HCl iar în prezența fenolftaleinei se titrează ambii acizi.

$$V_{\text{NaOH}}^{\text{HA}} = V_{\text{NaOH}}^{\text{f.}} - V_{\text{NaOH}}^{\text{met.}}$$



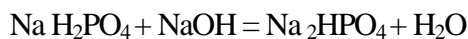
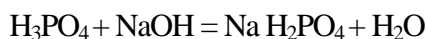
Curba de tirare a amestecului ce contine 0,1mol. HCl si 0,1mol CH₃COOH cu sol. 0,1mol. NaOH

12.3.4.3. Titrarea amestecului de acizi slabi (titrarea acizilor polibazici).

Acizii polibazici se titrează ca un amestec de acizi slabi.

Exemplu: H₃PO₄ se titrează ca un amestec de trei acizi slabi: H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻

Titration sol. 0,1 mol H₃PO₄ cu sol. 0,1 mol NaOH:



Din aceste ecuații rezultă că pe curba de titrare a acidului fosforic trebuie să existe trei salturi de pH corespunzător cu trei puncte de echivalență a celor trei etape de titrare.

Calcularea curbei de titrare:

1) $V(\text{sol. NaOH}) = 0;$

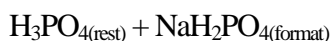
$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \text{p}K_{a_1}^{\text{H}_3\text{PO}_4} - \frac{1}{2} \lg c(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

Mai precis $c(\text{H}^+)$ se calculează din ecuația:

$$K_{a_1}^{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c_0(\text{H}_3\text{PO}_4) - c(\text{H}^+)} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c_0(\text{H}_3\text{PO}_4) - c(\text{H}^+)},$$

apoi $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$

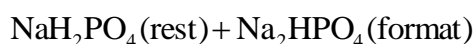
2) Până la primul punct de echivalență pH-ul se calculează reieșind din compoziția soluției tampon:



3) În primul punct de echivalență (la 100ml sol. 0,1 molară H_3PO_4 s-a adăugat 100ml sol. 0,1mol NaOH) pH se calculează din relația (în sol. este prezentă sarea acidă NaH_2PO_4):

$$\text{pH}_I = \frac{\text{p}K_{a_1}^{\text{H}_3\text{PO}_4} + \text{p}K_{a_2}^{\text{H}_3\text{PO}_4}}{2} = \frac{2,12 + 7,21}{2} = 4,67.$$

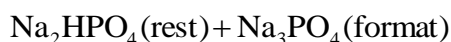
4) Între I și al II punct de echivalență pH-ul se calculează din formula pentru soluția tampon:



5) În punctul II de echivalență (sol. conține sarea acidă Na_2HPO_4):

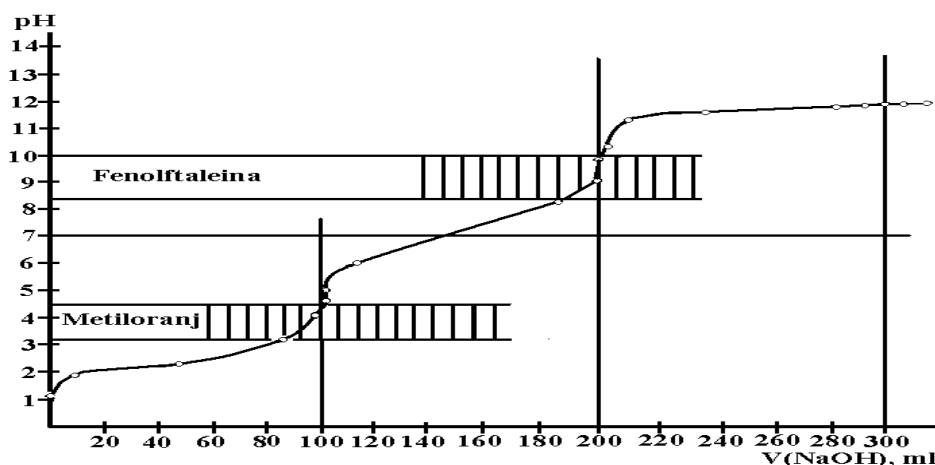
$$\text{pH}_{II} = \frac{\text{p}K_{a_2}^{\text{H}_3\text{PO}_4} + \text{p}K_{a_3}^{\text{H}_3\text{PO}_4}}{2} = \frac{7,21 + 12,36}{2} = 9,79.$$

6) Între punctul II și III de echivalență pH-ul se calculează din formula pentru sol. tampon:



7) În punctul III de echivalență în soluție e prezentă sarea Na_3PO_4 și

$$\text{pH}_{III} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{a_3}^{\text{H}_3\text{PO}_4} + \frac{1}{2} \lg c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 7 + \frac{12,36}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{0,1}{3} \approx 12,44$$



Curba de titrare a sol. 0,1mol. H_3PO_4 cu sol. 0,1mol NaOH

Concluzii:

a) H_3PO_4 se titrează ca acid monobazic în prezența metiloranjului și ca acid bibazic în prezența fenolftaleinei.

b) H_3PO_4 nu poate fi titrat direct cu sol. NaOH ca acid tribazic deoarece

$$K_{a_3}^{H_3PO_4} \approx 10^{-12}$$

c) Dozarea amestecurilor de acizi slabi se efectuează utilizând 2 indicatori.

Numai în cazul prezenței pe curba de titrare a mai multor salturi pH (două sau mai rar trei) se poate alege indicatorii și doza 2 sau 3 (rar) componenți fără ca ei să fie separați.

Mărimea saltului pH este satisfăcătoare și devine posibilă alegerea indicatorilor atunci când

$$\frac{K_n}{K_{n+1}} \geq 10^4$$

Pe curba de titrare a acidului fosforic sunt două salturi a pH-ului și deci se titrează ca acid monobazic și dibazic fiindcă

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \approx 1,2 \cdot 10^5; \quad \frac{K_{a_2}}{K_{a_3}} \approx 1,4 \cdot 10^5.$$

Adică se titrează acizii monobazici H_3PO_4 și $H_2PO_4^-$ din amestec, iar acidul HPO_4^{2-} nu poate fi titrat (saltul al treilea lipsește).

Analogic se poate vorbi despre titrarea amestecurilor de baze slabe sau a unei baze poliacide cu soluție

titrată de HCl. Dacă $\frac{K_n^b}{K_{n+1}^b} \geq 10^4$ atunci pe curba de titrare vor apărea mai multe salturi pH și

utilizând mai mulți indicatori vom putea doza 2 componenți fără ai separa.

12.3.5. Titrarea acido- bazică a soluțiilor apoase de săruri.

Curba de titrare a sării NaA formate din acid slab HA și baza tare NaOH coincide cu curba de titrare a

bazei slabe A^- cu $pK_b^{A^-} = 14 - pK_a^{HA}$.

CH_3COONa se titrează ca o bază slabă cu $pK_b^{CH_3COO^-} = 14 - pK_a^{CH_3COOH} = 14 - 4,76 = 9,24$

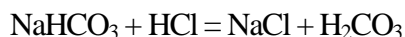
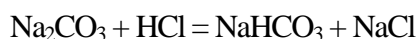
Într-un mod analog curba de titrare a unei sări $[BH]Cl$ formate din bază slabă B și acid tare HCl coincide cu

curba de titrare a acidului slab BH^+ cu $pK_a^{BH^+} = 14 - pK_b^B$.

NH_4Cl se titrează ca un acid slab cu $pK_a^{NH_4^+} = 14 - pK_b^{NH_3} = 14 - 4,75 = 9,25$.

Clorura de aniliniu $[C_6H_5NH_3]Cl$ se titrează ca un acid cu $pK_a = 14 - pK_b^{C_6H_5NH_2} = 14 - 9,38 = 4,62$.

Sarea Na_2CO_3 se titrează ca o bază biacidă slabă în conformitate cu ecuațiile:



Curba de titrare a Na_2CO_3 cu sol. 0,1 mol. HCl se calculează în felul următor:

a) Până la începerea titrării în soluție avem Na_2CO_3 și pH- ul se calculează reieșind din concentrația sării care hidrolizează:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_{a_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3} + \frac{1}{2} \lg c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx 7 + \frac{10,32}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,1 \approx 11,60$$

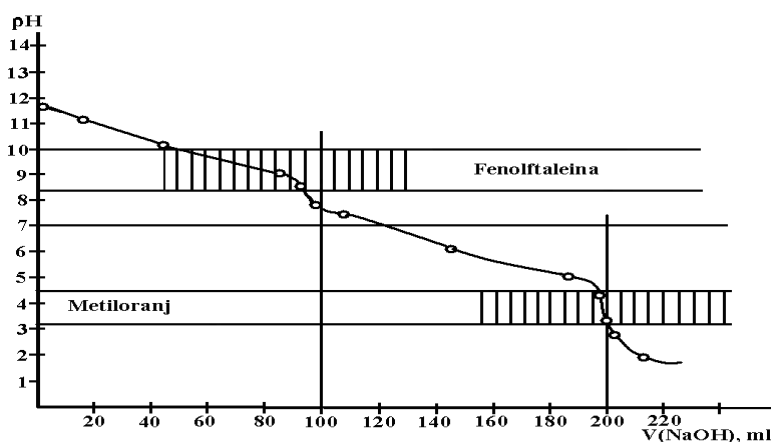
b) Până la I punct de echivalență pH-ul se calculează pentru sol. tampon alcătuită din $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{rest}) + \text{NaHCO}_3(\text{format})$

c) În primul punct de echivalență în soluție e prezentă sarea NaHCO_3 și

$$\text{pH} = \frac{pK_{a_1}^{\text{H}_2\text{CO}_3} + pK_{a_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3}}{2} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,34$$

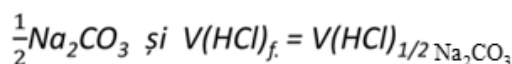
d) După I punct de echivalență până la al II punct de echivalență pH-ul se calculează pentru soluția tampon alcătuită din $\text{NaHCO}_3(\text{rest}) + \text{H}_2\text{CO}_3(\text{format})$.

e) În al II punct de echivalență pH-ul se calculează reieșind din $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ ca produs de reacție.



Curba de titrare a 100 ml sol. 0,1 mol Na_2CO_3 cu sol. 0,1 mol HCl

Din curba de titrare reiese, că în prezența indicatorului fenolftaleină se titrează:



$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl}) - \text{legea echivalențelor}$$

În prezența metiloranjului se titrează toată sarea adică ambele baze (CO_3^{2-} și HCO_3^-),

$$V(\text{HCl})_{\text{met}} = V(\text{HCl})_{\text{Na}_2\text{CO}_3};$$

$$n\left(\frac{1}{2} Na_2CO_3\right) = n(HCl) - \text{legea echivalenților}$$

12.4. Exemple de dozări acido- bazice.

12.4.1 Dozarea NaOH. Titrarea directă.

Hidroxizii alcalini (NaOH, KOH, Ca(OH)₂ etc.) conțin în calitate de impurități carbonați. Deci substanța NaOH supusă analizei reprezintă un amestec de NaOH și Na₂CO₃ (respectiv KOH + K₂CO₃).

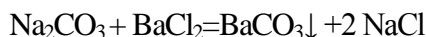
La titrarea acestor hidroxizi cu acid clorhidric trebuie de ținut cont că se titrează nu numai baza respectivă dar și carbonatul respectiv.

Practic se folosesc două metode:

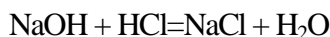
- Metoda **Winkler**, când cantitatea de carbonat ca impuritate este mai mare.
- Metoda **Warder**, când cantitatea de carbonat ca impuritate este mai mică.

12.4.1.1. Dozarea hidroxizilor alcalini prin metoda Winkler.

Într-o probă de soluție de analizat se precipită carbonatul cu o soluție de BaCl₂ luată în exces:



După care se titrează hidroxidul alcalin

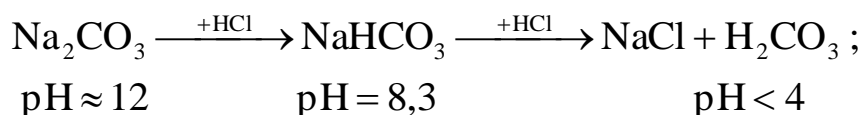
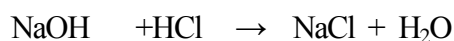
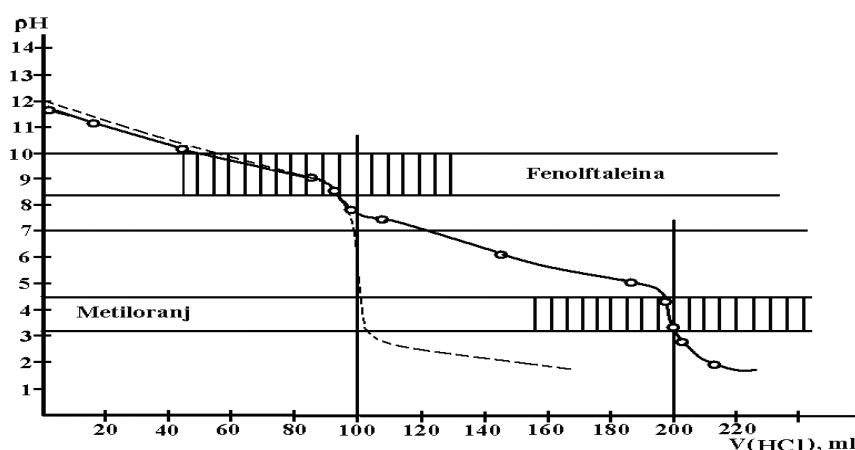


Ca indicator se folosește fenolftaleina; în aceste condiții de pH carbonatul de bariu din suspensie nu este atacat de acidul clorhidric. Titrarea se efectuează lent.

$$n(NaOH) = n(HCl); m(NaOH) = c(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M(NaOH)$$

12.4.1.2. Dozarea hidroxizilor alcalini prin metoda Warder. Titrarea amestecului de NaOH

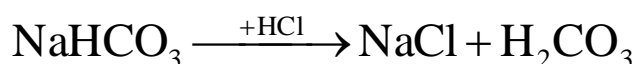
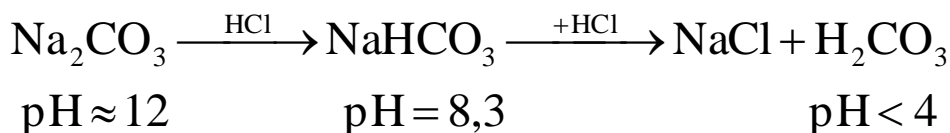
și Na₂CO₃ cu sol. HCl.



$$V_{\text{HCl}}^f = V_{\text{HCl}}^{(\text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)}; V_{\text{HCl}}^{\text{met.}} = V_{\text{HCl}}^{(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3)};$$

$$V_{\text{HCl}}^{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (V_{\text{HCl}}^{\text{met.}} - V_{\text{HCl}}^f) * 2; V_{\text{HCl}}^{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}}^{\text{met.}} - V_{\text{HCl}}^{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

12.4.2. Titrarea amestecului de Na_2CO_3 și NaHCO_3 cu sol. HCl



$$V_{\text{HCl}}^f = V_{\text{HCl}}^{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3}; V_{\text{HCl}}^{\text{met.}} = V_{\text{HCl}}^{(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)};$$

$$V_{\text{HCl}}^{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 * V_{\text{HCl}}^f; V_{\text{HCl}}^{\text{NaHCO}_3} = V_{\text{HCl}}^{\text{met.}} - 2V_{\text{HCl}}^f;$$

$$n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = n(\text{HCl});$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)} = c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{HCl}}^{\text{Na}_2\text{CO}_3};$$

$$n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl});$$

$$\frac{m(\text{NaHCO}_3)}{M(\text{NaHCO}_3)} = c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{HCl}}^{\text{NaHCO}_3};$$

12.4.3. Dozarea bazelor slabe (NH_3)

Amoniacul în soluție apoasă este o bază slabă ($K_b \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$) care se poate doza cu o soluție de HCl.



Titrarea se efectuează în prezența roșului de metil ca indicator, care cuprinde în intervalul său de viraj pH-ul sol.NH₄Cl egal cu 5,13 existent în soluție la punctul de echivalență.

$$n(\text{NH}_3)=n(\text{HCl})$$

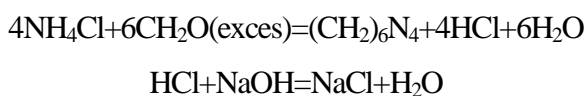
$$m(\text{NH}_3)=c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{NH}_3)$$

12.4.4. Dozarea alcalimetrică a sărurilor de amoniu a acizilor tari (NH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄).

Sărurile de amoniu a acizilor tari în soluție apoasă manifestă proprietăți de acid slab cu $K_a < 10^{-7}$ și nu pot fi direct titrate cu bază alcalină din cauza lipsei saltului pH pe curba de titrare. De aceea dozarea acestor săruri se efectuează aplicând metodele de titrare a substituentului (metoda indirectă) și de titrare prin diferență.

12.4.4.1. Dozarea sărurilor de amoniu prin metoda indirectă (de substituție) de titrare.

Principiul metodei:



Legea echivalenților: $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NaOH})$;

$$\frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl})} = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH});$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) = F_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{teor}}(\text{NaOH}) \cdot V'(\text{NaOH}) \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) = F_{\text{NaOH}} \cdot T_{\text{teor}} \frac{\text{NaOH}}{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot V'(\text{NaOH})$$

$n(\text{N}) = n(\text{NaOH})$ sau $n(\text{NH}_3) = n(\text{NaOH})$ și determinăm $m(\text{N})$ sau $m(\text{NH}_3)$.

12.4.4.2. Dozarea sărurilor de amoniu prin metoda de titrare prin diferență:

Principiul metodei :



$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl});$$

$$\frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl})} = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl});$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = (F_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{teor}}(\text{NaOH}) \cdot V'(\text{NaOH}) \cdot 10^{-3} -$$

$$F_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{teor}}(\text{HCl}) \cdot V'(\text{HCl}) \cdot 10^{-3}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) = T_{\text{teor}} \left(\frac{\text{titrant}}{\text{NH}_4\text{Cl}} \right) \cdot (F_{\text{NaOH}} \cdot V'(\text{NaOH}) - F_{\text{HCl}} \cdot V'(\text{HCl}))$$

12.5. Titrarea acido-bazică în mediul neapos.

Pentru a înțelege titrarea în mediul neapos e necesar de recapitulat:

a) Teoria protolitică a acizilor și bazelor;

b) Clasificările solvenților.

Cauzele necesității titrărilor acido-bazice în mediul neapos:

1) Substanțele care manifestă în mediul apos proprietăți de acid sau baze prea slabe, adică cu K_a sau $K_b < 10^{-7}$ nu pot fi titrate direct în soluții apoase.

Reieșind din teoria protolitică a acizilor și bazelor tăria unui electrolit slab (acid sau bază) este funcție nu numai a naturii lor dar și a proprietăților solventului în care ele sunt dizolvate. Și anume:

a) Tăria acizilor crește în solvenți bazici, cu cât solventul este mai bazic cu atât tăria acidului dizolvat în el este mai mare și invers.

Concluzie:

Acizii cu $K_a < 10^{-7}$ trebuie titrați în solvenți bazici (amoniac lichid, piridină sau altă amină organică lichidă);

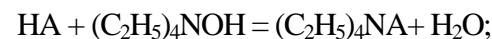
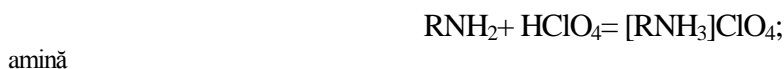
b) Tăria bazelor crește în solvenți acizi, cu cât solventul este mai acid cu atât tăria bazei dizolvate în el este mai mare și invers.

Concluzie: bazele cu $K_b < 10^{-7}$ se titrează direct în solvenți acizi (acid acetic anhidru, acid formic etc.)

Exemple: Amidopirina ($pK_b \approx 8,8$), Nicotinamida ($pK_b = 11,7$) pot fi titrate direct în soluție de CH_3COOH sau HCOOH . NH_4Cl se titrează ca un acid cu $K_a \approx 10^{-9}$, deci trebuie de titrat în mediul bazic, în soluție de amoniac lichid, sau piridină.

În calitate de titranți se folosesc soluțiile de HCl sau mai frecvent HClO_4 în solventul respectiv pentru titrarea bazelor și soluțiile de KOH , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$, CH_3OK (metoxid de potasiu) în solvenții respectivi pentru titrarea acizilor.

Exemple:



În calitate de indicator folosim aceeași indicatori acido-bazici: fenolftaleina, albastru de timol (galben-albastru deschis) etc.

2) O serie de substanțe se descompun în apă și atunci suntem impuși să le titrăm în alt solvent. Dacă aceste substanțe reprezintă electrolit slab (acid sau bază) atunci se alege acel solvent în care substanța dată nu se descompune și în care ea devine un electrolit mai tare. În caz când substanța este un electrolit de tărie medie

alegem un solvent amfoter în care ea nu se descompune.

3) O serie de substanțe nu se dizolvă în apă și în acest caz titrăm aceste substanțe în solvenți neapoși în care ele se dizolvă. Solventul poate fi bazic sau acid (când e necesar mărirea tăriei electrolitului dat) sau amfoter (când reprezintă un electrolit de tărie medie).

Exemple:

C_6H_5COOH – acidul benzoic e puțin solubil în apă și se titrează în soluție de alcool deoarece este un acid de tărie medie. De asemenea și acidul salicilic.

4) Dozarea amestecurilor de acizi slabi sau baze slabe e imposibilă în apă dacă $\frac{K_n}{K_{n+1}} < 10^4$,

deoarece în acest caz lipsesc salturile de pH pe curba de titrare. Titrarea în solvenți organici practic înlătură această piedică. Se utilizează solvenți care diferențiază tăria acizilor sau bazelor.

Avantajele și dezavantajele titrării în mediul neapos:

Avantaje:

- a) Titrăm direct practic orice substanță;
- b) Titrăm direct diferite amestecuri de acizi slabi sau baze slabe.

Dezavantaje:

- a) Solvenții organici sunt mai costisitori;
- b) Solvenții organici de obicei sunt toxici și cu miros neplăcut.

12.6. Erori de titrare (de indicator).

Pe lângă construirea curbelor de titrare mai există și altă metodă de alegere a indicatorilor acido-bazici, care constă în calcularea erorii de titrare (erorii de indicator).

Eroarea de titrare este condiționată de necoinciderea indicelui de titrare al indicatorului (pT) folosit cu valoarea pH-ului în punctul de echivalență. Din cauza aceasta soluția este de obicei sau supratitrată într-o măsură oarecare sau, dimpotrivă, titrată insuficient.

Ca urmare, după terminarea titrării soluția conține un oarecare exces de acid sau bază în stare liberă.

Dacă excesul reprezintă un acid tare și, prin urmare, se află în soluție în formă de ioni H^+ liberi, eroarea se numește „hidrogenică”, sau „eroarea- H^+ ”. Dimpotrivă, dacă acidul este slab și se află în soluție în exces în formă de molecule nedisociate HA, importanța hotărâtoare o are „eroarea de acid” sau „eroarea-HA”.

Dacă excesul prezintă o bază tare, el condiționează „eroarea hidroxidică” sau „eroarea- OH^- ”. Atunci când excesul prezintă baza slabă B sau MeOH, e vorba de „eroarea alcalină” sau „eroarea-MeOH” sau chiar E_B (eroarea bazică).

Aceste erori sunt negative dacă indicatorul virează înainte de punctul de echivalență, iar dacă indicatorul virează după punctul de echivalență - sunt pozitive.

12.6.1. Titarea unui acid tare cu bază tare.

Însemnări:

pT- indicele de titrare a indicatorului

$c_0(H^+)$ – concentrația molară a echivalentului acidului tare ce se titrează, mol/l.

V_1 - volumul soluției acidului ce se titrează, ml;

V_2 - volumul total al soluției la sfârșitul titrării, ml.

a) Indicatorul virează înainte de punctul de echivalență.

În acest caz se calculează „eroarea- H^+ ”

$$\begin{aligned} E_{H^+} &= - \frac{n(H^+)}{n_0(H^+)} \cdot 100 = - \frac{\frac{c(H^+)_{rest} \cdot V_2}{1000}}{\frac{c_0(H^+) \cdot V_1}{1000}} \cdot 100 = \\ &= - \frac{c(H^+)_{rest} \cdot V_2}{c_0(H^+) \cdot V_1} \cdot 100 = - \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{c_0(H^+) \cdot V_1} \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{pH} = \text{pT} - \text{la sfârșitul titrării}; -\lg c(H^+) = \text{pT}; \lg c(H^+) = -\text{pT} \\ c(H^+) = 10^{-pT}) \end{aligned}$$

b) Indicatorul virează după punctul de echivalență.

În acest caz e convenabil de calculat „eroarea OH^- ”

$$\begin{aligned} E_{OH^-} &= + \frac{n(OH^-)_{exces}}{n_0(H^+)} \cdot 100 = + \frac{c(OH^-) \cdot V_2}{c_0(H^+) \cdot V_1} \cdot 100 = \\ &= + \frac{10^{(pT-14)} \cdot V_2 \cdot 100}{c_0(H^+) \cdot V_1} \% \end{aligned}$$

$$c(OH^-) = \frac{10^{-14}}{c(H^+)} = \frac{10^{-14}}{10^{-pT}} = 10^{(pT-14)}.$$

12.6.2. Titarea unei baze tari cu un acid tare.

a) Indicatorul virează înainte de punctul de echivalență.

$$E_{OH^-} = - \frac{n(OH^-)_{rest}}{n_0(OH^-)} \cdot 100 = - \frac{c(OH^-) \cdot V_2 \cdot 100}{c_0(OH^-) \cdot V_1} =$$

$$= - \frac{10^{(pT-14)} \cdot V_2}{c_0(OH^-) \cdot V_1} \cdot 100\%;$$

b) Indicatorul virează după punctul de echivalență.

$$E_{H^+} = + \frac{n(H^+)_{exces}}{n_0(OH^-)} \cdot 100 = + \frac{c(H^+) \cdot V_2 \cdot 100}{c_0(OH^-) \cdot V_1} =$$

$$= + \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{c_0(OH^-) \cdot V_1} \%;$$

12.6.3. Titrarea acidului slab HA cu o bază tare.

a) Indicatorul virează înainte de punctul de echivalență.

$$E_{HA} = - \frac{n(HA)_{rest}}{n_0(HA)} \cdot 100 = - \frac{c(HA) \cdot V_2 \cdot 100}{(c(HA) + c(A^-)) \cdot V_2} =$$

$$= - \frac{c(H^+) \cdot c(A^-) \cdot 100}{K_{HA}(c(HA) + c(A^-))} = - \frac{c(H^+) \cdot c(A^-) \cdot 100}{K_{HA}(\frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{K_{HA}} + c(A^-))} =$$

$$= - \frac{c(H^+) \cdot 100}{K_{HA} + c(H^+)} = - \frac{10^{-pT} \cdot 100}{K_{HA} + 10^{-pT}} \%$$

$$(K_{HA} = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}; \quad c(HA) = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{K_{HA}})$$

b) Indicatorul virează după punctul de echivalență.

În acest caz se calculează „eroarea- OH⁻”

$$E_{OH^-} = + \frac{10^{(pT-14)} \cdot V_2 \cdot 100}{c_0(HA) \cdot V_1};$$

(A se vedea 12.6.1. b))

12.6.4. Titrarea bazei slabe B (sau MeOH) cu acid tare.

a) Indicatorul virează înainte de punctul de echivalență.

$$E_{MeOH} = E_B = - \frac{n(B)_{rest}}{n_0(B)} \cdot 100 =$$

$$- \frac{c(B) \cdot V_2 \cdot 100}{(c(B) + c(BH^+)) \cdot V_2} = - \frac{c(BH^+) \cdot c(OH^-) \cdot 100}{K_b(c(B) + c(BH^+))} =$$

$$\frac{c(BH^+) \cdot c(OH^-) \cdot 100}{K_b \left(\frac{c(BH^+) \cdot c(OH^-)}{K_b} + c(BH^+) \right)} = - \frac{c(OH^-) \cdot 100}{K_b + c(OH^-)} = - \frac{10^{(pT-14)} \cdot 100}{K_b + 10^{(pT-14)}} \%$$

$$(B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^- ; K_b = \frac{c(BH^+) \cdot c(OH^-)}{c(B)})$$

b) Indicatorul virează după punctul de echivalență.

În acest caz se calculează „eroarea-H⁺”.

$$E_{H^+} = + \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{c(B) \cdot V_1} \%$$

Erorile de titrare (de indicator):

$$E_{H^+}(\%) = \pm \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{c_0 \cdot V_1} \quad - \text{eroarea hidrogenică}$$

$$E_{OH^-}(\%) = \pm \frac{10^{(pT-14)} \cdot V_2 \cdot 100}{c_0 \cdot V_1} \quad - \text{eroarea hidroxidică}$$

$$E_{HA}(\%) = - \frac{10^{-pT} \cdot 100}{K_a + 10^{-pT}} \quad - \text{eroarea de acid}$$

$$E_{MeOH}(\%) = E_B = - \frac{10^{pT-14} \cdot 100}{K_b + 10^{pT-14}} \quad - \text{eroarea bazică}$$

Problema 1.

Calculați eroarea de indicator la titrarea sol. 0,1 molară HCl cu sol. 0,1 molară NaOH în prezența

metiloranjului ca indicator.

$$E_{H^+}(\%) = - \frac{10^{-pT} \cdot 2V_1}{0,1 \cdot V_1} \cdot 100 = - \frac{10^{-4} \cdot 2 \cdot 100}{0,1} = - 0,2\%$$

Problema 2

Aceeași Probl. 1, numai că în prezența fenolftaleinei ca indicator.

$$E_{OH^-} = + \frac{10^{(pT-14)} \cdot 2V_1}{0,1 \cdot V_1} \cdot 100 = - \frac{10^{-5} \cdot 2 \cdot 100}{0,1} = + 0,02\%$$

Problema 3.

Aceeași Probl. 1, numai că $c(HCl) = c(NaOH) = 0,01 \text{ mol/l}$

$$E_{H^+}(\%) = - \frac{10^{-pT} \cdot 2V_1}{0,01 \cdot V_1} \cdot 100 = - \frac{10^{-4} \cdot 2 \cdot 100}{0,01} = - 2\%$$

Problema 4.

Aceeași Probl. 1, numai că se titrează CH_3COOH .

$$E_{HA} = - \frac{10^{-pT} \cdot 100}{K_{HA} + 10^{-pT}} = - \frac{10^{-4} \cdot 100}{1,8 \cdot 10^{-5} + 10^{-4}} \approx 84\%$$

13.VOLUMETRIA PRIN REACTII DE OXIDO- REDUCERE (REDOXOMETRIA).

13.1.Esența, particularitățile și clasificarea metodelor redoxometrice (redox).

Esența metodelor redoxometrice constă în titrarea substanțelor de dozat cu proprietăți de reducător cu soluții titrate de anumit oxidant sau titrarea oxidanților cu soluții titrate de reducător, iar punctul de echivalență se determină cu ajutorul redox-indicatorilor sau indicatorilor specifici, iar în unele cazuri și prin metoda fără indicatori.

Deci la baza metodelor redox stă o reacție de oxido-reducere.

Particularitățile metodelor redox (rezultă din particularitățile reacțiilor):

1) Direcția de decurgere a reacțiilor redox este determinată de potențialele redox a perechilor redox respective. Factorii care influențează potențialele redox influențează și direcția acestor reacții. Acestea sunt pH-ul soluției, prezența unor substanțe-liganzi sau alți reactivi care micșorează concentrația formei reduse sau oxidate prin sedimentare sau complexare.

2) Reacțiile redox spre deosebire de reacțiile de schimb decurg mai lent. Deci e necesar de mărit viteza lor. Aceasta se face schimbând pH-ul soluției, măbind temperatura sistemului de analizat sau utilizând catalizatori.

În calitate de titranți (soluții titrate de lucru) în metodele redoxometrice se folosesc mai des soluții de oxidanți (KMnO_4 , I_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 etc.) și mai rar soluții de reducători ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaNO_2 etc.)

Reieșind din natura titrantului folosit în metoda redox deosebim metode volumetrice prin reacții redox:

- 1) Permanganometria- titrant sol. KMnO_4 ;
- 2) Iodometria –titrant sol. I_2 ;
- 3) Dicromatometria – titrant sol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 4) Bromatometria – titrant sol. KBrO_3 ;
- 5) Cerimetria – titrant sol. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$;
- 6) Nitritometria – titrant sol. NaNO_2 ; etc.

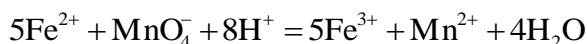
Prin metoda redox de titrare indirectă sau metoda de titrare prin diferență, pot fi determinate cantitativ și substanțe care nu posedă proprietăți de oxidare-reducere.

Unele substanțe care parțial sunt oxidate, deci există în forme redusă și oxidată, în prealabil se reduc cu H_2S , SO_2 și alți reducători excesul cărora ușor se înlătură prin fierbere sau trecere a unui gaz indiferent cum ar fi CO_2 . Și numai după această procedură se titrează cu sol. titrată de anumit oxidant.

13.2. Curbele de titrare în volumetria prin reacții redox.

La titrarea redoxometrică concentrațiile substanțelor sau ionilor care iau parte la reacție se schimbă mereu, prin urmare, se va modifica și potențialul redox al soluției (E). Dacă reprezentăm pe o diagramă valorile potențialelor redox calculate în funcție de volumul soluției titrate adăugate, vom obține curba de titrare, analoagă curbelor, pe care le obținem prin metoda de neutralizare.

Fie că titrăm 100 ml sol. FeSO_4 cu conc. molară a echiv. 0,1 mol/l cu sol. de KMnO_4 de aceeași conc. în prezența acidului sulfuric cu $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/l}$.



După adăugarea primelor picături de KMnO_4 în soluție se formează două perechi redox: $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ și $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

Scriem ecuațiile Nernst pentru perechile redox respective.

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,058 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = 0,77 + 0,058 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \quad (1)$$

$$E = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,058}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{Mn}^{2+})} \quad (2)$$

Efectuând calculul conform uneia din aceste ecuații, se obține una și aceeași valoare a potențialului. Însă e mai simplu de calculat potențialul soluției până la punctul de echivalență utilizând ecuația (1), iar după punctul de echivalență ecuația (2).

Formula de calcul a valorii E până la punctul de echivalență:

$$E = 0,77 + 0,058 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = 0,77 + 0,058 \lg \frac{\frac{c_0(\text{Fe}^{3+}) \cdot V(\text{Fe}^{3+})_{\text{format}}}{V(\text{sumar})}}{\frac{c_0(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})_{\text{rest}}}{V(\text{sumar})}} =$$

$$= 0,77 + 0,058 \lg \frac{V(\text{KMnO}_4)_{\text{adaugat}}}{V(\text{FeSO}_4)_{\text{rest}}};$$

(fiindcă $c_0(\text{Fe}^{3+}) = c_0(\text{Fe}^{2+})$ și $V(\text{Fe}^{3+})_{\text{format}} = V(\text{KMnO}_4)_{\text{adaugat}}$)

1) $V(\text{KMnO}_4) = 50\text{ml}; E = 0,77 + 0,058 \lg \frac{50}{50} = 0,77\text{V}$

2) $V(\text{KMnO}_4) = 91\text{ml}; E = 0,77 + 0,058 \lg \frac{91}{1} = 0,83\text{V}$

3) $V(\text{KMnO}_4) = 99\text{ml}; E = 0,77 + 0,058 \lg \frac{99}{1} = 0,89\text{V}$

4) $V(\text{KMnO}_4) = 99,9\text{ml}; E = 0,77 + 0,058 \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,95\text{V}$

5) $V(\text{KMnO}_4) = 100\text{ml}$ (punctul de echivalență);

În punctul de echivalență valorile E se calculează din relația:

$$E = \frac{1 \cdot E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5 \cdot E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0}{5 + 1} = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{6} = 1,39\text{V}$$

Deducerea acestei formule:

$$E = 0,77 + 0,058 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \quad (1)$$

$$5E = 5 \cdot 1,51 + 0,058 \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{Mn}^{2+})} \quad (2)$$

$$6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51 + 0,058 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Mn}^{2+})} \quad (3)$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot c(\text{MnO}_4^-) \quad (4)$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 5 \cdot c(\text{Mn}^{2+}) \quad (5)$$

Împărțim (5) la (4) și obținem:

$$\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{5 \cdot c(\text{Mn}^{2+})}{5 \cdot c(\text{MnO}_4^-)} \text{ și } \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Mn}^{2+})} = 1;$$

$$6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51; \text{ și } E = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{6} = 1,39\text{V}$$

Pentru reacția: $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 = a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2 :$

$$E_{\text{ech.}} = \frac{a \cdot E_{\text{red}}^0 + b \cdot E_{\text{ox}}^0}{b + a},$$

unde E_{ox}^0 și E_{red}^0 - potențialele normale a perechilor redox respective

După punctul de echivalență:

$$\begin{aligned} E &= 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} = \\ &= 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{c_0(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-)_{\text{exces}}}{c_0(\text{Mn}^{2+}) \cdot V(\text{Mn}^{2+})_{\text{format}}} = \\ &= 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{V(\text{MnO}_4^-)_{\text{exces}}}{V(\text{Mn}^{2+})_{\text{format}}} = \\ &= 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{V(\text{KMnO}_4)_{\text{exces}}}{100} \end{aligned} \quad (6)$$

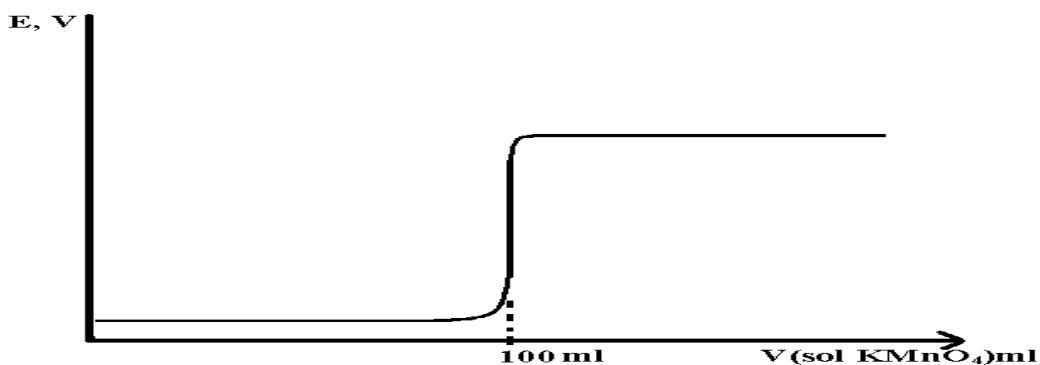
$$6) \quad V(\text{KMnO}_4) = 100,1\text{ml}; \quad E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{0,1}{100} = 1,48\text{V}$$

$$7) \quad V(\text{KMnO}_4) = 101\text{ml}; \quad E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{1}{100} = 1,49\text{V}$$

$$8) \quad V(\text{KMnO}_4) = 110\text{ml}; \quad E = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{10}{100} = 1,50\text{V}$$

Variația E în funcție de V (sol. KMnO₄)

Nr. de ordine	1	2	3	4	5	6	7	8
V(sol. KMnO ₄), ml	50	91	99	99,9	100	100,1	101	110
E, V	0,77	0,83	0,89	0,95	1,39	1,48	1,49	1,50



Curba de titrare a sol. FeSO₄ cu sol. KMnO₄

Concluzii:

a) Curba de titrare în volumetria prin reacții redox are același aspect ca și curbele de titrare prin metoda de titrare acido-bazică. Și anume, în apropierea punctului de echivalență și aici se observă un salt brusc al potențialului, care poate servi pentru fixarea punctului de echivalență cu ajutorul unor redox indicatori.

b) Mărimea saltului depinde de diferența dintre potențialele normale de oxido-reducere a celor două cupluri - redox care reacționează: cu cât este mai mare această diferență, cu atât este mai mare și saltul menționat.

c) Curbele de titrare în redoxometrie de obicei nu depind de gradul de diluare al soluției, deoarece în ecuația Nernst intră raportul dintre concentrația formei oxidate și a formei reduse care nu se modifică la diluarea soluției. Excepție fac cazurile când coeficienții formelor redox într-o pereche redox nu coincid.

Exemplul în care saltul pe curba de titrare redoxometrică este funcție a gradului de diluare poate servi titrarea dicromatometrică, fiindcă potențialul soluției după punctul de echivalență se calculează din relația:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{c^2(\text{Cr}^{3+})}$$

Întra- devăr în procesul $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ coeficienții formelor

redox nu coincid și raportul concentrațiilor lor va depinde de gradul de diluare.

Avantajele titrărilor redoxometrice:

Faptul, că

a) curba de titrare nu depinde de gradul de diluare, prezintă un avantaj al titrării redoxometrice față de titrarea prin metoda acido-bazică

b) saltul pe curba de titrare poate fi extins considerabil, dacă unul din ionii ce se formează în procesul reacției este legat într-un complex sau sedimentat.

De exemplu, titrând FeSO_4 cu KMnO_4 în prezența ionilor F^- , care formează cu ionii Fe^{3+} complecși $[\text{FeF}_6]^{3-}$, saltul pe curba de titrare se va începe nu la $E=0,95 \text{ V}$ dar la $0,71 \text{ V}$ (dacă $c(\text{Fe}^{3+})$ s-a micșorat de 10^4 ori la complexare).

$$E = 0,77 + 0,058 \lg \frac{99,9}{0,1 \cdot 10^4} = 0,71 \text{ V}$$

și se va termina la aceeași valoare $1,48 \text{ V}$.

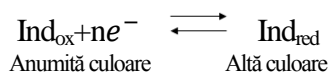
13.3.Indicatorii folosiți în volumetria prin reacții redox.

În volumetria prin reacții redox în cazuri izolate este posibil să fixăm punctul de echivalență fără indicator. Aceasta are loc atunci când culoarea soluției cu care titrăm sau a soluției pe care o titrăm se schimbă vădit în urma reacției.

O astfel de titrare fără indicator este posibilă în cazul oxidării diferiților reducători cu KMnO_4 în mediu de acid sulfuric.

În orice metodă redoxometrică în calitate de indicatori pot fi folosite substanțele care-și schimbă culoarea în funcție de potențialul soluției ce se titrează. Aceste substanțe-indicatori se numesc redoxindicatori.

Redoxindicatori sunt substanțele care reversibil se oxidează-reduc, iar forma oxidată are altă culoare comparativ cu forma redusă.



Ecuția Nernst pentru această pereche redox:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{c(\text{Ind}_{\text{ox}})}{c(\text{Ind}_{\text{red}})},$$

unde E^0 este potențialul standard al cuplului redox dat, adică potențialul în condiția când $c(\text{Ind}_{\text{ox}}) = c(\text{Ind}_{\text{red}})$

La titrarea unei soluții cu un oxidant (sau reducător) în prezența unui redoxindicator valoarea E a soluției se va modifica, atunci se va schimba și raportul $\frac{c(\text{Ind}_{\text{ox}})}{c(\text{Ind}_{\text{red}})}$, adică și culoarea soluției.

Intervalul de viraj al redoxindicatorilor:

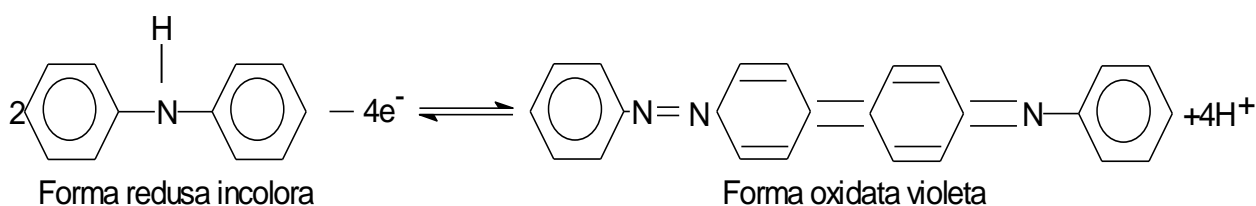
$$E_1 = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{10}{1} = E^0 + \frac{0,058}{n} \text{ (culoarea formeii Ind}_{\text{ox.}})$$

$$E_2 = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{10} = E^0 - \frac{0,058}{n} \text{ (culoarea formeii Ind}_{\text{red.}})$$

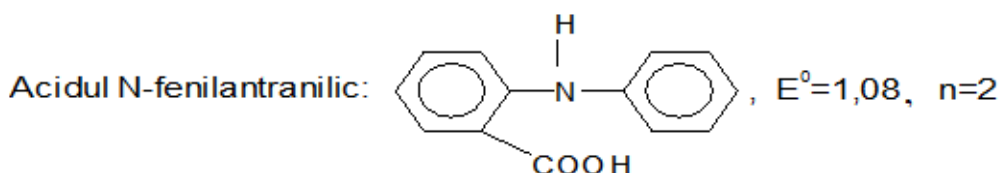
$$E = E^0 \pm \frac{0,058}{n} \text{ (formula de calculare a intervalului de viraj al redoxindicatorilor).}$$

Exemple de redoxindicatori:

1) Difenilamina, $E^0 = 0,76 \text{ V}$, $n=2$; Se aplică în mediu acid ($\text{pH} \approx 0$). Intervalul de viraj:
 $E = (0,76 \pm 0,03) \text{ V}$;



2)

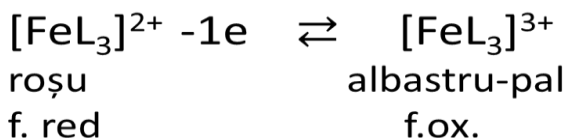


Forma red.- incolora; F.ox.-rosu-violeta;

interval de viraj: $E = (1,08 \pm 0,03) \text{ V}$

3)

Feroin- complexul Fe^{2+} cu o-fenantrolina $[\text{FeL}_3]^{2+}$:
 $E^0 = 1,06 \text{ V}$, $\text{pH} \approx 0$



Interval de viraj: $E = (1,06 \pm 0,06) \text{ V}$;

Pentru ca în timpul titrării redoxometrice culoarea indicatorului redox să se schimbe brusc în punctul de echivalență, este necesar, ca intervalul de viraj al indicatorului să se afle în limitele saltului potențialelor pe curba de titrare.

De exemplu, la titrarea Fe^{2+} cu KMnO_4 (saltul $E = (0,95-1,48) \text{ V}$), pot fi utilizați toți indicatorii

menționați cu excepția difenilaminei. Dar în prezența ionilor liganzi F^- , PO_4^{3-} , etc. concentrația ionilor Fe^{3+} rezultați la titrare se micșorează și saltul pe curba de titrare se începe la $E \approx 0,71V$, atunci difenilamina devine un indicator potrivit.

Neajunsurile redoxindicatorilor:

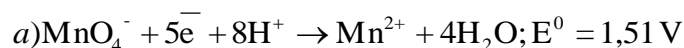
- 1) Influența pH-ului la schimbarea culorii;
- 2) Schimbarea lentă a culorii (în unele cazuri).

13.4. Permanganometria.

13.4.1. Esența și argumentarea condiției de determinare permanganometrică.

Esența metodei permanganometrice constă în titrarea substanțelor cu proprietăți de reducător cu soluție titrată de $KMnO_4$ în prezența acidului sulfuric ($pH \leq 0$), iar punctul de echivalență se fixează prin metoda fără indicator, o picătură în plus de sol. $KMnO_4$ colorează soluția în zmeuriu-pal.

Reducerea ionului MnO_4^- în funcție de pH-ul soluției:



Reacția c) nu poate fi aplicată în analiza titrimetrică din următoarele motive: valoarea E^0 e mică și puțini reducători pot fi titrați; e greu de ales un indicator redox potrivit.

Reacția b) nu poate sta la baza metodei permanganometrice din motivul că nu putem garanta condiția de mediu slab-acid.

Reacția a) are loc în condiții de $pH \leq 0$, excesul de ioni H^+ nu împiedică procesul de oxidare a substanțelor- reducători, din contra mărește potențialul real al perechii redox MnO_4^- / Mn^{2+} și deci și a numărului de substanțe care pot fi oxidate de $KMnO_4$.

În calitate de sursă a ionilor H^+ se ia acidul sulfuric care nu are proprietăți de oxidare-reducere ca $HNO_3(NO_3^-$ -oxidant) și $HCl(Cl^-$ -reducător).

Titrarea permanganometrică se poate efectua și în prezența acidului clorhidric, însă în acest caz titrarea se face lent cu picătura în așa mod, ca Cl_2 , care se va obține la oxidarea anionilor - Cl^- să nu se evaporeze, dar să reacționeze cu o cantitate echivalentă de reducător ce se titrează.

Concluzie:

Condiția principală a tuturor determinărilor permanganometrice este mediu de acid sulfuric ($pH \leq 0$).



Deci aplicăm reacția a) și formula echivalentului permanganatului de potasiu va fi

În această condiție punctul de echivalență se determină prin metoda fără indicator, fiindcă o picătură în plus de sol. KMnO_4 colorează soluția în zmeuriu-pal (culoarea anionilor de MnO_4^-).

Adăugarea la 100 ml apă 0,2 ml sol. KMnO_4 cu $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$ conduce la colorarea soluției într- un zmeuriu- pal (roz) vădit.

Deci, la titrarea a 10 ml soluție (volumul care de obicei se titrează) e necesar de adăugat 0,02 ml de soluție KMnO_4 .

Concluzie:

$c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4)$ la determinările permanganatometrice trebuie să fie $\geq 0,01 \text{ mol/l}$. În practica analitică se folosesc soluții titrate de lucru cu $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,02, 0,05$ și $0,1 \text{ mol/l}$.

13.4.2.Prepararea și păstrarea sol. KMnO_4

Permanganatul de potasiu nu este substanță etalon, deoarece nu este pur, el conține întotdeauna sub formă de impurități produse de reducere, de exemplu MnO_2 .

Concluzie:

Soluția titrată de lucru de KMnO_4 se prepară prin metoda probelor aproximativ calculate și cântărite și apoi se standardizează titrând o soluție standard primară de acid oxalic sau alt reducător.

Soluția de permanganat de potasiu își schimbă concentrația la păstrare, deoarece substanțele organice, care nimeresc în apă împreună cu praful reduc ionii de MnO_4^- pînă la MnO_2 , care catalizează oxidarea apei în conformitate cu ecuația:



Acest proces are loc și sub acțiunea luminii. De aceea sol. KMnO_4 se prepară în următorul mod:

1) aproximativ se calculează masa de KMnO_4 necesară pentru a prepara un anumit volum de soluție cu $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \approx 0,02$ (sau $0,1$) mol/l ;

$$m(\text{KMnO}_4) \approx c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4)$$

2) proba de $\text{KMnO}_{4\text{tehnic}}$ aproximativ cântărită se dizolvă în apă distilată fierbinte (în apa rece dizolvarea are loc foarte lent);

- 3) soluția de KMnO_4 se trece într-un vas din sticlă colorată (evitarea acțiunii luminii);
- 4) peste 7- 8 zile se filtrează MnO_2 format printr- un creuzet filtrant de sticlă și nu prin filtre de hârtie care ar fi redus MnO_4^- pînă la MnO_2 .

Soluția preparată se păstrează în vase de sticlă colorată cu dop de sticlă și nu de cauciuc (evitarea reducerii ionilor MnO_4^-).

13.4.3.Stabilirea titrului soluției de KMnO_4 (standardizarea ei).

Pentru stabilirea titrului soluției de KMnO_4 se utilizează următoarele substanțe etalon: acidul oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oxalatul de sodiu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, fierul metalic, etc.

De obicei se prepară o soluție de substanță etalon prin metoda probelor precis calculate și cîntărite, care apoi se titrează cu soluția preparată de KMnO_4 .

Prepararea soluției standard primare de acid oxalic.

Fie că $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \approx 0,02 \text{ mol/l}$, atunci și concentrația molară a echivalentului acidului oxalic trebuie să fie de ordinul $0,02 \text{ mol/l}$.

Calculăm masa probei de acid oxalic necesară pentru prepararea unui anumit volum de soluție de această concentrație.

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \approx \\ \approx 0,02 \cdot V \cdot 63 \approx x;$$

Proba calculată se ia la balanța tehnică, apoi se precizează la balanța analitică, se trece cantitativ în balonul cotat, se dizolvă, se adaugă apă distilată pînă la cotă și se amestecă.

Apoi se recalculează concentrația sol. preparate din relația de mai sus, introducînd în ea masa precisă a probei de acid oxalic.

$$c_{pr.}(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})};$$

$$F = K = \frac{c_{pr}}{c_{teor}} = \frac{c_{pr}}{0,02}$$

Standardizarea sol. de KMnO_4 .

Standardizarea sol. KMnO_4 se efectuează titrînd un volum cunoscut de sol. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ în mediu de acid sulfuric cu sol. KMnO_4 , o picătură în plus va colora soluția în zmeuriu-pal.

Ecuția reacției:



Particularitățile acestei reacții: ea decurge foarte lent.

Pentru mărirea vitezei reacției titrarea se face la 60- 70 ° C.

Se titrează lent cu picătura (agitarea continuă), numai după decolorarea picăturii de KMnO_4 adăugate se adaugă următoarea picătură. Pe măsură ce se formează o cantitate mică de Mn^{2+} (MnSO_4), care joacă rolul de catalizator în reacția dată (autocataliză), decolorarea de mai departe se produce practic imediat. Titrarea poate fi efectuată și la temperatura camerei, dacă la începutul ei adăugăm câteva cristale mici de catalizator MnSO_4 .

Legea echivalențelor:

$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right);$$

$$c_{\text{pr}}\left(\frac{1}{2}\text{ac.ox.}\right) \cdot V(\text{ac.ox.}) = c_{\text{pr}}\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4);$$

sau

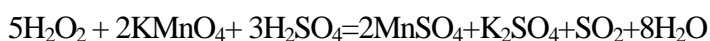
$$F_{\text{ac.ox.}} \cdot c_{\text{teor}}\left(\frac{1}{2}\text{ac.ox.}\right) \cdot V(\text{ac.ox.}) = F_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{teor}}\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) ;$$

$$F_{\text{ac.ox.}} \cdot V(\text{ac.ox.}) = F_{\text{KMnO}_4} \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

13.4.4. Exemple de dozări permanganatometrice.

13.4.4.1. Titrarea directă.

a) Dozarea peroxidului de hidrogen.



$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) = n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)$$

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right)} = c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) =$$

$$= F_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{teor}}\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V'(\text{KMnO}_4) \cdot 10^{-3} \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) =$$

$$F_{\text{KMnO}_4} \cdot T_{\text{teor}} \text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 \cdot V'(\text{KMnO}_4)$$

b) Dozarea Fe metalic.

$$\text{Legea echivalențelor: } n(\text{Fe}) = n\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$$

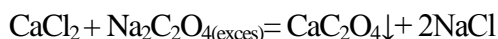
c) Dozarea FeSO₄.

$$\text{Legea echivalențelor: } n(\text{FeSO}_4) = n\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$$

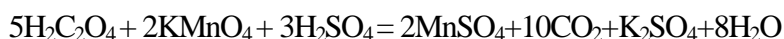
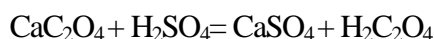
d) Dozarea azotitului de sodiu NaNO₂

$$\text{Legea echivalențelor: } n\left(\frac{1}{2} \text{NaNO}_2\right) = n\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$$

Specificul acestei dozări constă în faptul, că azotiții se descompun ușor în mediul acid, formând oxizi de azot. De aceea, pentru a evita pierderile, schimbăm ordinea titrării. Și anume în acest caz nu soluția acidulată de NaNO₂ se titrează cu KMnO₄, ci dimpotrivă, soluția acidulată de KMnO₄ este titrată cu soluția neutră de azotit până la dispariția culorii zmeurii.

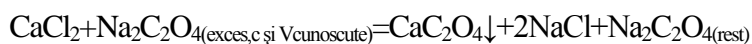
13.4.4.2. Titrarea indirectă. Dozarea CaCl₂.

Precipitatul se separă, se spală și se dizolvă în acid sulfuric, iar soluția obținută se titrează cu sol. titrată de KMnO₄.



Legea echivalențelor:

$$n\left(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2\right) = n\left(\frac{1}{2} \text{CaC}_2\text{O}_4\right) = n\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = n\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$$

13.4.4.3. Titrare prin diferență. Dozarea CaCl₂.

Legea echivalențelor:

$$n\left(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2\right) = n\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) - n\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$$

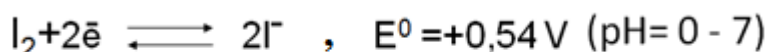
$$\frac{m(\text{CaCl}_2)}{M\left(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2\right)} = c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) - c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

$$\begin{aligned} m(\text{CaCl}_2) &= (F_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot c_{\text{teor}}\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V'(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 10^{-3} - \\ &- F_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{teor}}\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot V'(\text{KMnO}_4) \cdot 10^{-3}) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2\right) = \\ &= T_{\text{teor}^{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}/\text{CaCl}_2} \cdot (F_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V'(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) - F_{\text{KMnO}_4} \cdot V'(\text{KMnO}_4)) \end{aligned}$$

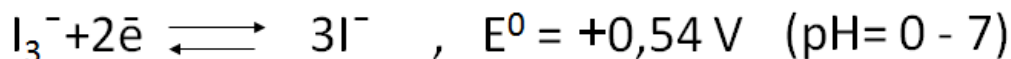
13.5. Iodometria

13.5.1. Esența metodei, particularitățile ei.

Metodele iodometrice de dozare au la bază procesele de reducere a I_2 până la I^- și de oxidare a ionilor I^- până la I_2 :



Deoarece iodul elementar se dizolvă în soluție de iodură de potasiu (nefiind solubil în apă) sistemul redox este de fapt:



Determinarea punctului de echivalență se face cu ajutorul indicatorului specific - amidonul, care formează cu iodul un compus de incluziune albastru (se pot identifica 5 mg iod/ml)

Sensibilitatea mare a reacției amidonului cu iodul crește în soluție acidulată cu HCl și H_2SO_4 , în timp ce în mediu alcoolic sensibilitatea reacției scade.

La titrarea soluțiilor colorate în calitate de indicator se utilizează **Rodamina B**, a cărei fluorescență roșie dispare în prezența iodului elementar și reapare după reducerea acestuia la iodură.

Particularitățile metodei iodometrice:

1) Valoarea relativ mică a potențialului normal de oxidare, $E^0(I_2/2I^-) = +0,54V$.

De aici reiese, că spre deosebire de $KMnO_4$ și $K_2Cr_2O_7$, I_2 este un oxidant relativ puțin activ. Ionii I^- , dimpotrivă sunt reducători mai activi, decât ionii Cr^{3+} și Mn^{2+} .

Poziția cuplului $I_2/2I^-$, aproximativ în mijlocul tabelului potențialelor redox, arată că:

a) există o serie de reducători care pot fi oxidați de iodul liber (reducătorii cu $E^0 < +0,54V$);

b) sunt de asemenea o serie de oxidanți, care pot fi reduși de ionii I^- (oxidanții care au $E^0 > +0,54V$)

Deci cuplul $I_2/2I^-$ are o utilizare dublă în analiza volumetrică: dozarea reducătorilor prin oxidarea lor cu soluție de iod și dozarea oxidanților prin reducerea lor cu ionii I^- .

2) Influența relativ mică a pH-ului soluției și prezenței reagenților ce conduc la formarea compușilor complecși.

Din ecuația $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ se observă că $E^0_{I_2/2I^-}$ nu depinde de pH-ul soluției.

Numai în mediul bazic (pH > 8-9) ia naștere un proces secundar de formare a anionului IO^- (hipoioidit), care este un oxidant mai puternic decât I_2 .

Diferiți reactivi formători de complecși de asemenea nu influențează $E^0_{I_2/2I^-}$.

Concluzie: condițiile de mediu trebuie de ales în conformitate cu proprietățile substanțelor ce se dozează, dar întotdeauna $pH \leq 8-9$.

3) Posibilitatea dozării unor oxidanți și reducători, în cazul prezenței lor concomitente, fără a efectua separarea respectivă.

Exemplu: dozarea As(III) și As(V) într-o soluție dată.

4) Reversibilitatea procesului redox: $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$

În iodometrie în calitate de titrant se folosesc soluțiile de iod cu $c(I_2) = 0,02 \text{ mol/l}$ și de tiosulfat de sodiu cu $c(Na_2S_2O_3) = 0,02 \text{ mol/l}$. SE utilizează și soluțiile respective mai concentrate (0,05 și 0,1 mol/l).

13.5.2. Dozarea iodometrică a reducătorilor.

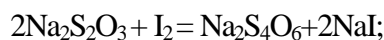
Se aplică metodele: de titrare directă și prin diferență (titrarea restului).

1) Reducătorii puternici ($E^0 < +0,54V$) se titrează direct cu soluție titrată de iod în prezența amidonului. În punct. de echivalență, o picătură de sol. I_2 în exces colorează soluția amidonată în albastru. Se poate de titrat și invers sol. I_2 cu soluție de reducător până la decolorarea sol.amidonate (e mai greu de fixat

punct. de echiv.)

Exemple: a) **Dozarea tiosulfatului de sodiu.**

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se titrează direct cu sol. de iod ($\text{pH} \approx 5-8$) până la tetrionat de sodiu, în prezența amidonului (la albastru persistent), conform reacției:

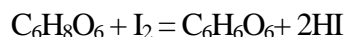


$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) - \text{Legea echivalenților}$$

Titrare inversă a unui volum cunoscut de sol. I_2 , luat cu pipeta, cu sol. de tiosulfat ($\text{pH} = 7-8$) se face fără indicator, până la galben deschis, apoi se adaugă amidonul și se continuă titrarea, agitând permanent, până la decolorare.

b) **Dozarea acidului ascorbic (vitamina C)**

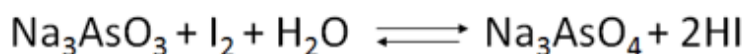
Acidul ascorbic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) se dizolvă în apă fiartă și răcită (altfel O_2 din apă îl oxidează) și se titrează cu sol. titrată de iod în prezența amidonului până la virajul de la incolor la albastru.



$$n\left(\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)$$

c) **Dozarea arseniților (Na_3AsO_3 , As_2O_3 etc.)**

Titrare se face direct cu sol. I_2 în prezența NaHCO_3 până la culoarea albastră a soluției amidonate.



$$n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_3\text{AsO}_3\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right); \quad n\left(\frac{1}{4}\text{As}_2\text{O}_3\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)$$

Argumentare:

Deoarece $E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = +0,56\text{V}$ și $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,54\text{V}$,

reacția este reversibilă și puțin deplasată spre stângă.

Însă în prezența NaHCO_3 ($\text{pH} \approx 8$)

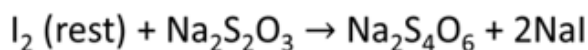
$$\begin{aligned} E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} &= E^0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{c(\text{AsO}_4^{3-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{AsO}_3^{3-})} \approx \\ &\approx 0,56 + 0,03 \lg(10^{-8})^2 \approx +0,08 \text{ V} \end{aligned}$$

Deci reacția decurge spre dreapta și e totală.

2) **Metoda de titrare prin diferență.**

Reacțiile redox dintre sol. I_2 și unii reducători puternici decurg cu viteză nesatisfăcătoare sau cu unele complicații, deci nu pot fi titrați direct și se utilizează metoda de titrare prin diferență.

Schema dozării:

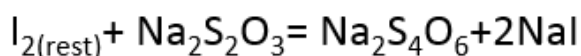
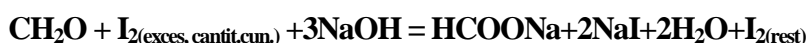


$$n\left(\frac{1}{2} \text{Red}\right) = n\left(\frac{1}{2} \text{I}_2\right) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Particularitățile determinării punct. de echiv.: se titrează fără indicator, până la culoarea galbenă –pală, apoi se adaugă amidon și se continuă titrarea lent, cu picătura, până la decolorare.

Example:

a) Dozarea aldehidei formice

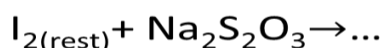
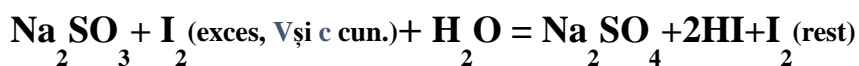


$$n\left(\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O}\right) = n\left(\frac{1}{2} \text{I}_2\right) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

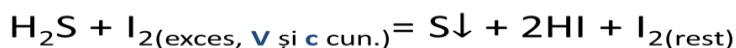
Tehnica dozării:

La sol. CH_2O măsurată cu pipeta se adaugă exces de sol. I_2 (\mathbf{V} și \mathbf{c} cunoscute), se alcalinizează cu NaOH și se lasă amestecul 10-15 min. în repaus. Titrarea restului de iod se face după acidulare așa cum s-a arătat mai sus.

b) Dozarea sulfiților (vezi ind. metod p.45-46) și sulfurilor.



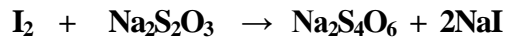
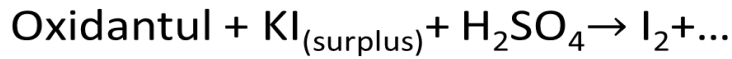
$$n\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3\right) = n\left(\frac{1}{2} \text{I}_2\right) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$



$$n\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{S}\right) = n\left(\frac{1}{2} \text{I}_2\right) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

13.5.3. Dozarea oxidanților.

Dozarea iodometrică a oxidanților se face prin metoda indirectă. Schema dozării:



La oxidantul ce se dozează se adaugă în mediu acid surplus de KI; iodura se oxidează până la iod elementar (molecular), care se titrează apoi cu tiosulfat în prezența amidonului.

Amidonul ca indicator se adaugă spre sfârșitul titrării, când aproape tot iodul a intrat în reacție (vezi titrarea restului de iod la dozarea reducătorilor prin metoda prin diferență)

Condițiile de dozare:

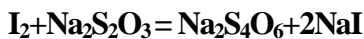
1) $\text{pH} \leq 7$

În mediu bazic $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se oxidează până la SO_4^{2-}

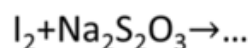
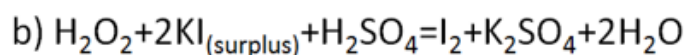
2) După adăugarea surplusului de KI la oxidantul ce se dozează, sistema reactantă se astupă cu o sticlă de ceas și se ține în întuneric 10-15 minute. În așa mod reacția decurge până la capăt și se evită pierderile de iod și decurgerea unor procese nedorite la acțiunea razelor de lumină.

$$n\left(\frac{1}{Z} \text{Oxid}\right) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - \text{legea echivalențelor}$$

Exemple de dozări a substanțelor medicamentoase (oxidanți):



$$n\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{HAsO}_4\right) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$



$$n\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2\right) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 100}{a} =$$

$$= \frac{100}{a} \cdot F \cdot c_{\text{teor}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2\right) \cdot \frac{V_b}{V_p};$$

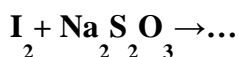
$$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{100}{a} \cdot F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot T_{\text{teor}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V'(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \frac{V_b}{V_p}.$$

$$T'(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 100}{V'_0(\text{H}_2\text{O}_2)} =$$

$$= \frac{100}{V'_0(\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot F \cdot c_{\text{teor}}(\text{tios.}) \cdot V(\text{tios.}) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2\right) \cdot \frac{V_b}{V_p}.$$



$$n\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$



$$n(\text{CuSO}_4) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3); \quad E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = +0,16\text{V}$$

Și totuși reacția decurge spre dreapta și e totală, deoarece se formează precipitatul CuI și E real a perechii redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ crește semnificativ.

13.5.4. Prepararea și standardizarea titranților în iodometrie.

a) Prepararea sol. titrate de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cu $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,02 \text{ mol/l}$

Tiosulfatul de sodiu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prezintă o substanță cristalină, ea nu îndeplinește condițiile necesare pentru substanțele standard (etalon). În apă parțial reacționează cu acidul carbonic dizolvat:



De aceea concentrația molară a soluției de tiosulfat la început crește (datorită formării NaHSO_3).

Deci, sol. titrată de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se prepară prin metoda probelor aproximativ calculate și cântărite.

Tehnica preparării:

Se calculează aproximativ proba necesară de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se cântărește la balanța tehnică și se dizolvă într-un volum aproximativ egal cu cel necesar de apă fiartă și răcită. Standardizarea sol. preparate se face după circa 8- 10 zile de păstrare. Aceste zile sunt necesare pentru stabilizarea titrului. Unele bacterii descompun tiosulfatul, de aceea pentru conservare se adaugă HgI_2 .

Pentru standardizarea sol. de tiosulfat de sodiu se utilizează substanțele etalon: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , KIO_3 , etc.

b) Prepararea soluției standard primare de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cu $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02 \text{ mol/l}$.

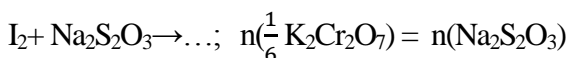
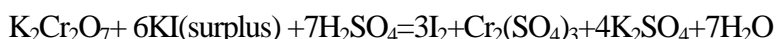
Se aplică metoda probelor precis calculate și cântărite.

c) Standardizarea sol. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Se aplica metoda iodometrică de dozarea a oxidanților.

Tehnica standardizării:

La o parte alicotă de sol. standard primară de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se adaugă sol. de KI c.p. (exces), se acidulează cu H_2SO_4 diluat, iar după 10 minute (se ține balonul de titrare acoperit cu o sticlă de ceas în întuneric) se titrează iodul liber cu sol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ în prezența amidonului, până la virajul de la albastru la incolor.



$$c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)};$$

sau

$$K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{K_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

d) Prepararea sol. titrate de iod cu $c(\frac{1}{2}\text{I}_2) = 0,02 \text{ mol/l}$

Atunci când avem I_2 cristalin c.p. se aplică metoda probelor precis calculate și cântărite. În acest caz se cântărește o fiolă cu sol. KI la balanța analitică (m_1), apoi se trece în fiolă proba de iod c.p. cântărită la balanța tehnică, se acoperă cu capacul și iar se cântărește la balanța analitică (m_2); $m_2 - m_1 = a$ - masa probei de iod c.p. care se trece cantitativ într-un balon cotat.

$$c\left(\frac{1}{2} I_2\right) = \frac{a(I_2)}{M\left(\frac{1}{2} I_2\right) \cdot V_{b.c.}}$$

Mai frecvent sol. titrată de iod se prepară aproximativ, deci proba se ia numai la balanța tehnică și se standardizează titrând cu ea soluția standard secundară de $Na_2S_2O_3$.



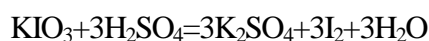
$$n\left(\frac{1}{2} I_2\right) = n(Na_2S_2O_3);$$

$$c\left(\frac{1}{2} I_2\right) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V(I_2)}$$

sau

$$K_{I_2} = \frac{K_{Na_2S_2O_3} \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V(I_2)}$$

13.5.5. Dozarea iodometrică a acizilor

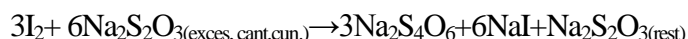
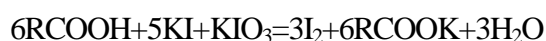


În lipsa acidului această reacție nu are loc.



$$n\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right) = n(Na_2S_2O_3)$$

Dozarea acizilor organici slabi ($K \geq 10^{-6}$):



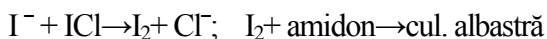
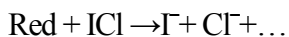
$$Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow \dots; \quad n(RCOOH) = n(\text{tios.}) - n\left(\frac{1}{2} I_2\right)$$

13.6. Cloriodometria

Metoda are la bază titrarea reducătorilor cu soluție titrată de monoclorură de iod.

ICl se reduce până la iodură (I^-) și o picătură în plus a titrantului (la atingerea punctului de echivalență) reacționează cu I^- - ionii cu formare de I_2 , care ne dă o colorație albastră în prezența amidonului. Condițiile de titrare: $pH \leq 7$. În mediu bazic se pot forma hipiodiți ($NaIO$).

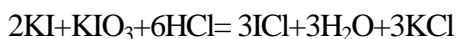
Schema dozării



Se utilizează soluția titrată cu $c\left(\frac{1}{2} \text{ICl}\right) = 0,1 \text{ mol/l}$

Soluția de ICl se prepară în felul următor:

11,1 g KI + 7,1 g KIO₃ + 200 ml sol. HCl(conc.) + H₂O până la 1l.



Prepararea corectă este controlată vizual, adăugând la ea puțin cloroform. În surplus de KI se elimină iod liber și stratul de cloroform se colorează în violet. În acest caz se adaugă cu picătura soluție de KIO₃ până la decolorarea soluției (stratului de cloroform).

Dacă stratul de cloroform nu este colorat, atunci adăugăm cu picătura sol. KI până obținem colorație violetă, apoi iarăși aducem la decolorare cu sol. KIO₃.

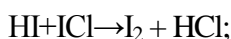
Soluția preparată este stabilă în mediu acid. Ea se standardizează cu sol. Na₂S₂O₃ în conformitate cu principiul iodometric de dozare a oxidanților.



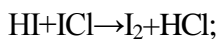
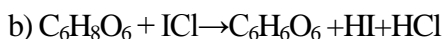
$$n\left(\frac{1}{2} \text{ICl}\right) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$c\left(\frac{1}{2} \text{ICl}\right) \cdot V(\text{ICl}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

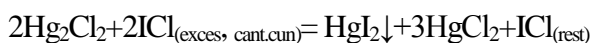
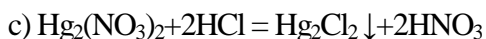
Exemple de dozări:



$$n\left(\frac{1}{2} \text{SnCl}_2\right) = n\left(\frac{1}{2} \text{ICl}\right)$$



$$n\left(\frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\right) = n\left(\frac{1}{2} \text{ICl}\right)$$



$$n\left(\frac{1}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\right) = n\left(\frac{1}{2} \text{ICl}\right) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

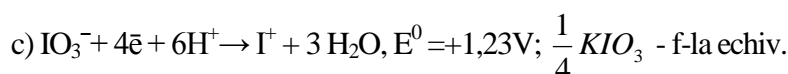
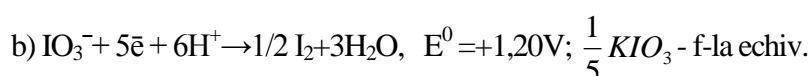
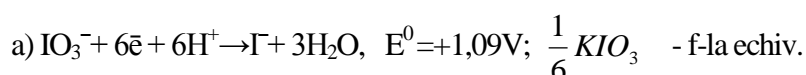
Avantajele metodei:

- 1) Sol. ICl este mai stabilă decât sol. I₂;
- 2) Se utilizează pentru dozarea multor substanțe organice (deriv. fenolului).

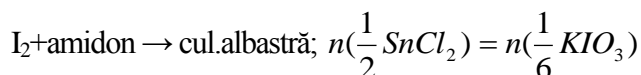
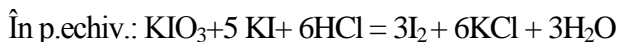
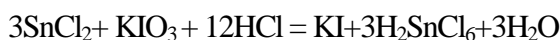
13.7. Iodatometria

Iodatometria însumează metodele redox care se bazează pe utilizarea iodatului de potasiu ca soluție titrată de lucru.

Iodat-ionii oxidează reducătorii în mediu acid singuri reducându-se în mod diferit:

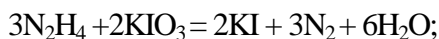


Mai frecvent se utilizează procesul a), unde KIO₃ se reduce la KI. În acest caz punctul de echivalență se fixează cu ajutorul amidonului. O picătură în plus de titrant reacționează cu produsul de reacție KI formând iod liber care colorează soluția amidonată în albastru.

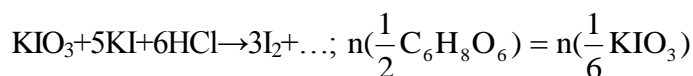
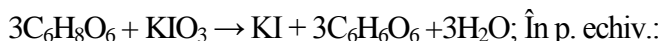
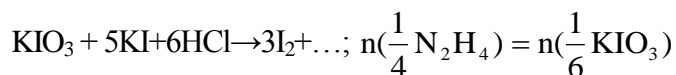


Soluția titrată de KIO₃ poate fi preparată prin metoda probelor precis calculate și cântărite, dacă avem o substanță chimic pură sau recristalizată. În caz contrar se prepară soluția prin metoda probelor aproximativ calculate și cântărite și ulterior se precizează concentrația folosind principiul iodometric de titrare a oxidanților cu soluția titrată de tiosulfat de sodiu.

Alte exemple de dozări iodometrice în baza procesului redox a) :

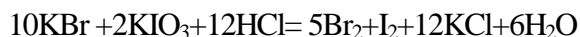


În p. echiv.:



Procesul de oxidare cu KIO₃ în mediu acid în conformitate cu ecuația b) se utilizează pentru dozările

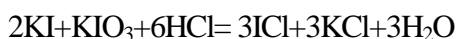
unui număr redus de substanțe, de exemplu: KBr, NaBr.



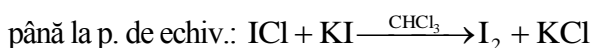
Formula echivalentului titrantului: $1/5 \text{KIO}_3$. Mai frecvent însă la soluția unei bromuri alcaline se adaugă un exces de soluție de iodat, bromul și iodul se îndepărtează prin fierbere, iar după răcire-excesul de KIO_3 se determină iodometric (principiul iodometric de determinare a oxidanților).

Dozarea iodurilor alcaline, utilizând procesul c).

În mediu puternic acid KI reacționează cu KIO_3 conform ecuației sumare:



Se titrează în prezența cloroformului (5 ml) până ce culoarea violetă a stratului de cloroform dispare:



$$n\left(\frac{1}{2} \text{KI}\right) = n\left(\frac{1}{4} \text{KIO}_3\right)$$

13.8. Dicromatometria

Dicromatometria cuprinde metodele de dozare în care se utilizează ca soluție titrată de lucru soluția de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cu concentrația molară a echivalentului 0,1 mol/l.

Dicromatul de potasiu este un oxidant energetic în mediu acid ($\text{pH} \approx 0$), conform sistemului redox:



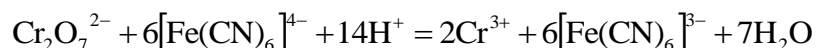
$$\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{formula echivalentului dicromatului de potasiu}$$

Titrantul se prepară prin metoda probelor precis cântărite, deoarece $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ este o substanță etalon.

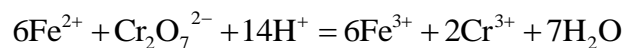
Prin metoda dicromatometrică se dozează reducători - substanțe anorganice și organice: Fe^{2+} , As(III), SO_3^{2-} , I^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, alcooli, acidul ascorbic, tiourea etc.

Stabilirea punct. de echiv. se face cu ajutorul redox-indicatorilor.

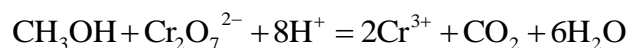
Exemple:

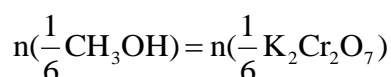


$$n(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = n\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$$



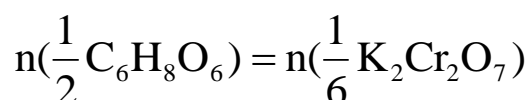
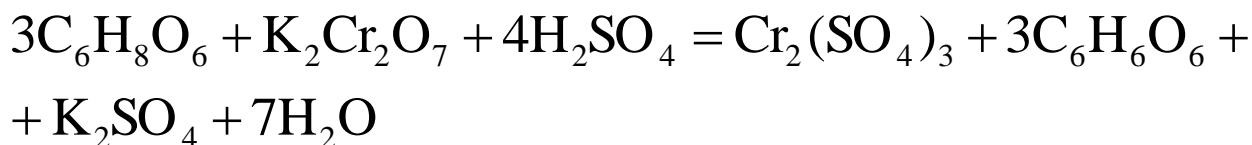
$$n(\text{FeSO}_4) = n\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$$





Vitamina C este oxidată de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în prezența indicatorului: KI+amidon.

La început se oxidează vit. C ($E^0 = +0,16\text{V}$) și după aceea are loc oxidarea Γ^- la I_2 (la sfârșitul titrării) care colorează amidonul în albastru.



Avantajele metodei:

Titrantul ușor se prepară, sol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ este stabilă la păstrare, se poate face titrarea atât în mediu de acid sulfuric cât și în cel de acid clorhidric și chiar H_3PO_4 .

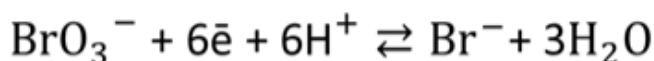
Dezavantajele :

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ este oxidant mai slab comparativ cu KMnO_4 , viteza reacțiilor deseori e nesatisfăcătoare, de aceea se utilizează titrarea prin diferență.

13.9. Bromatometria

Bromatometria însumează metodele de dozare în care se utilizează soluția de bromat de potasiu ca soluție titrată de lucru.

Bromatul este un oxidant puternic în mediu acid, conform sistemului redox:



$$E^0 = +1.48\text{V} \quad (\text{pH}=0)$$

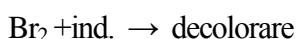
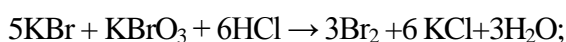
Esența metodei:

Reducătorul se titrează cu soluție titrată de lucru de KBrO_3 în mediu puternic acid, iar în punctul de echivalență o picătură exces de KBrO_3 reacționează cu Br^- ionul, ce s-a obținut la reducerea KBrO_3 , cu formare de Br_2 , care la rândul său reacționează cu indicatorul (metiloranjul, roșu de metil etc.) care se decolorează ireversibil, datorită oxidării ireversibile a acestor coloranți cu Br_2 .

Schema determinărilor bromatometrice:



În punct. echiv.:

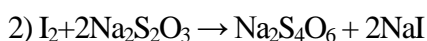


Acești indicatori nu sunt indicatori-redox, și, deoarece schimbarea culorii lor este ireversibilă, se recomandă de adăugat spre sfârșitul titrării și de titrat cu picătura în permanentă agitare a soluției.

Dacă a avut loc schimbarea culorii, atunci se recomandă de notat rezultatul, iar apoi de adăugat încă o picătură de indicator, de prelungit titrarea până la decolorare și de notat rezultatul nou, care se consideră corect.

Prin metoda bromatometrică directă pot fi dozați reducătorii: substanțe care conțin As(III), Sb(III); hidrazina și derivații ei etc.

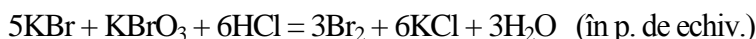
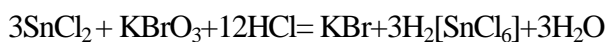
Sol. titrată de lucru de KBrO_3 se prepară prin metoda probelor precis cântărite (dacă avem KBrO_3 c.p. sau recristalizat). În caz contrar, soluția se prepară luând o probă aproximativă la balanța tehnică și apoi se standardizează după principiul dozării iodometrică a oxidanților.



$$c\left(\frac{1}{6} \text{KBrO}_3\right) \cdot V(\text{KBrO}_3) = c(\text{tios.}) \cdot V(\text{tios.})$$

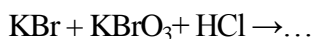
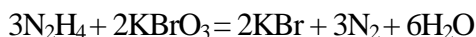
Exemple de dozări:

1) Dozarea SnCl_2



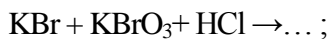
$$n(1/2 \text{SnCl}_2) = n(1/6 \text{KBrO}_3)$$

2) Dozarea hidrazinei



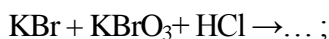
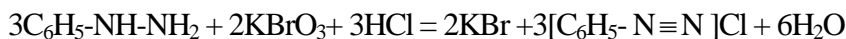
$$n(1/4 \text{N}_2\text{H}_4) = n(1/6 \text{KBrO}_3)$$

3) Dozarea As_2O_3



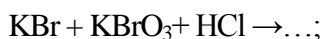
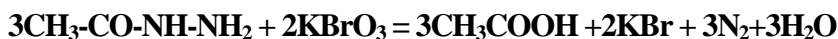
$$n(1/4 \text{As}_2\text{O}_3) = n(1/6 \text{KBrO}_3)$$

4) Dozarea fenilhidrazinei



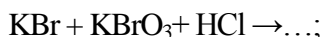
$$n(1/4 \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2) = n(1/6 \text{KBrO}_3)$$

5) Dozarea hidrazidei acidului acetic



$$n(1/4 \text{CH}_3\text{-CO-NH-NH}_2) = n(1/6 \text{KBrO}_3)$$

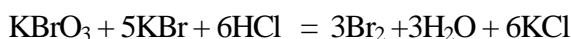
6) Dozarea izoniazidei



$$n(1/4 \text{C}_5\text{H}_4\text{NCONHNH}_2) = n(1/6 \text{KBrO}_3)$$

13.10. Bromometria (titrarea bromat-bromură)

Metoda este bazată pe utilizarea bromului liber ca oxidant al substanțelor ce se dozează. Dat fiind că prepararea și păstrarea soluției titrate de brom este o problemă greu rezolvabilă din punct de vedere practic, în calitate de reactiv se utilizează amestecul de bromat-bromură, care în mediu acid ne dă bromul liber necesar.



De fapt, ca soluție titrată de lucru se utilizează același KBrO_3 ca și în bromatometrie.

Esența metodei:

La substanța ce se dozează se adaugă exces de KBr și HCl ($\text{pH} \approx 0$) și se titrează în prezența metiloranjului cu soluția titrată de KBrO_3 .

Au loc următoarele procese:

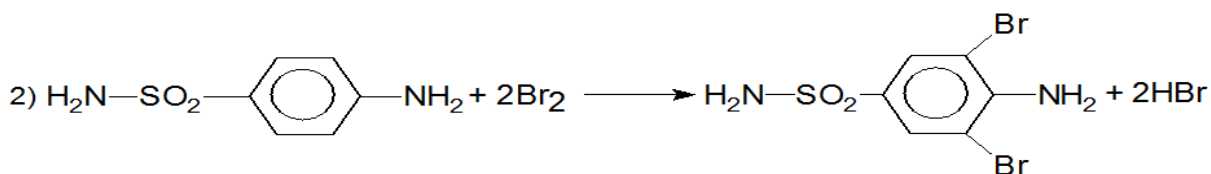


3) O picătură în exces de KBrO_3 duce la obținerea unui exces de Br_2 , care distruge colorantul (se decolorează).

Trebuie de avut în vedere particularitățile determinării punct. de echiv. cu ajutorul acestor indicatori ireversibili.

Exemple de dozare:

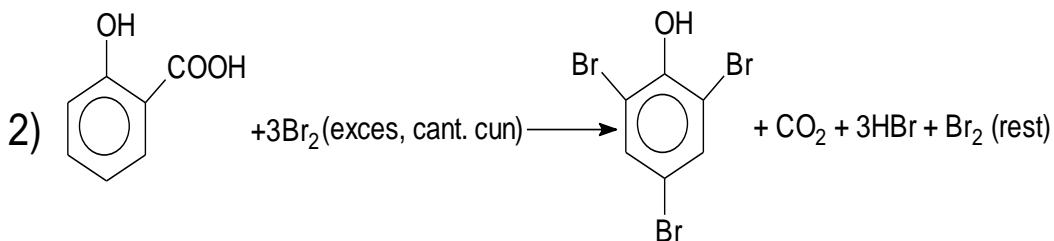
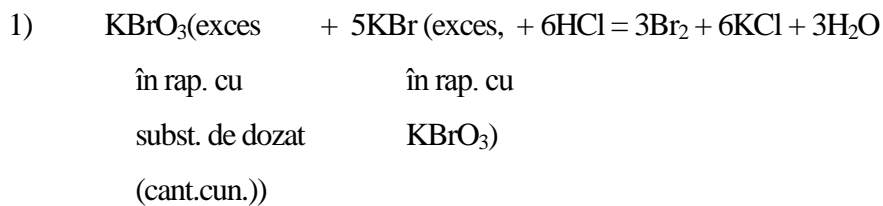
Dozarea streptocidei.



$$n\left(\frac{1}{4} \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}\right) = n\left(\frac{1}{6} \text{KBrO}_3\right)$$

Deseori această titrare directă cu KBrO_3 în prezența bromurii de potasiu se complică și atunci se utilizează metoda prin diferență și indirectă cu sfârșit iodometric. În așa mod pot fi dozați: fenolul, rezorcina, alte sub. organice.

Dozarea acidului salicilic.



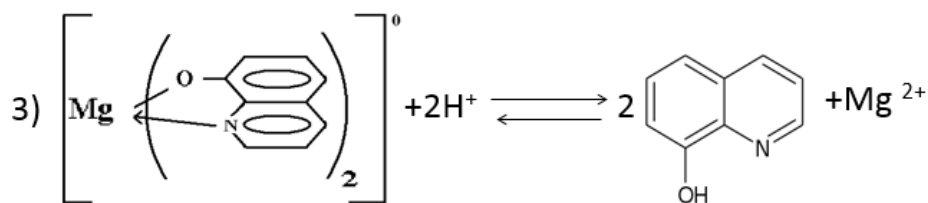
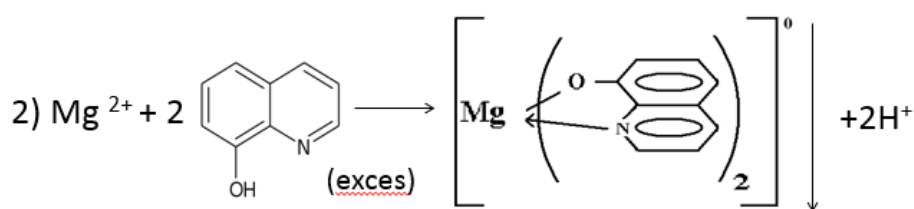
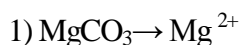
$$n\left(\frac{1}{6} \text{ ac. sal.}\right) = n\left(\frac{1}{6} \text{ KBrO}_3\right) - n(\text{tios.})$$

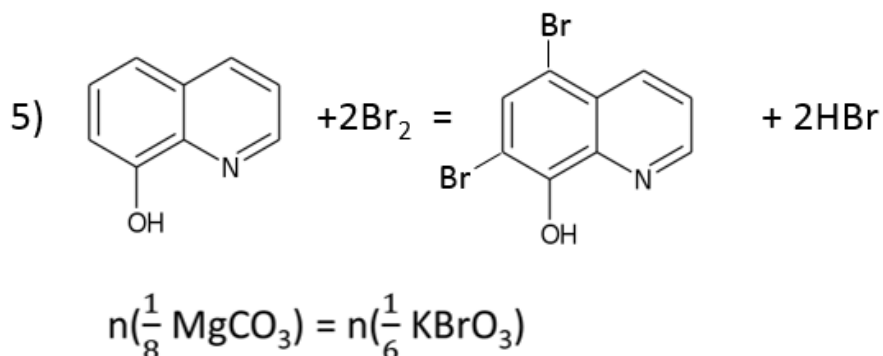
Prin metoda bromometrică (titrarea bromat-bromură) pot fi dozați și unii cationi (Mg^{2+} , Al^{3+} etc.).

Exemplu : **Dozarea Mg^{2+}**

Cationii de magneziu se sedimentează cu oxichinolina, precipitatul se spală și se dizolvă în acid. La soluția obținută ce conține oxichinolină se adaugă exces de KBr și acid tare (HCl , H_2SO_4) și se titrează cu sol. de KBrO_3 în prezența metiloranjului sau roșului de metil:

Dozarea sub. medicamentoase MgCO_3





Sau altă variantă: titrarea oxichinolinei se face analogic titrării acidului salicilic, adică la sfârșit se titrează cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

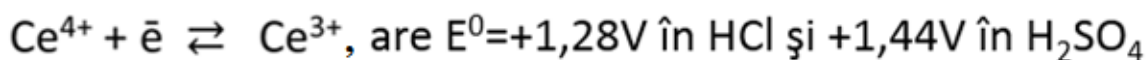
Atunci:

$$n\left(\frac{1}{8} \text{MgCO}_3\right) = n\left(\frac{1}{6} \text{KBrO}_3\right) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

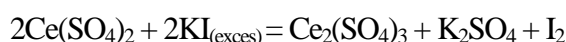
13.11. Cerimetria

Cerimetria cuprinde metodele de dozare în care se utilizează ca titrant soluția de sulfat de Ce(IV) în mediu acid ($\text{pH} \approx 0$).

Sistemul redox:



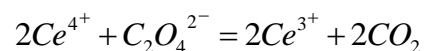
Soluția de lucru de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ cu $c(\text{Ce}^{4+}) = 0,1$ sau $0,01$ mol/l se prepară dizolvând proba aproximativ calculată și cântărită în acid sulfuric concentrat. Standardizarea ei se efectuează prin metoda iodometrică, după principiul de dozare a oxidanților;



$$n(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3);$$

$$c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = \frac{c(\text{tios.}) \cdot V(\text{tios.})}{V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)}$$

Standardizarea poate fi efectuată și prin metoda directă de titrare a soluției standard primare de oxalat de sodiu la $t^0 = 70-75^\circ\text{C}$ în prezența indicatorilor redox sau prin metoda fără indicator (titrare până la colorarea în galben-pal de la o pic.).



$$n(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = n\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)$$

Farmacopeea de Stat recomandă de folosit metoda cerimetrică la dozarea As(III), Sb(III), I, acizilor

organici, fenolilor, aminelor, aminoacizilor, hidraților de carbon etc.

Titrarea se efectuează în mediu acid (pH=0) și punct. de echiv. se fixează prin metoda fără indicator (o picătură de titrant în exces colorează sol. în galben-deschis) sau în prezența indicatorului redox.

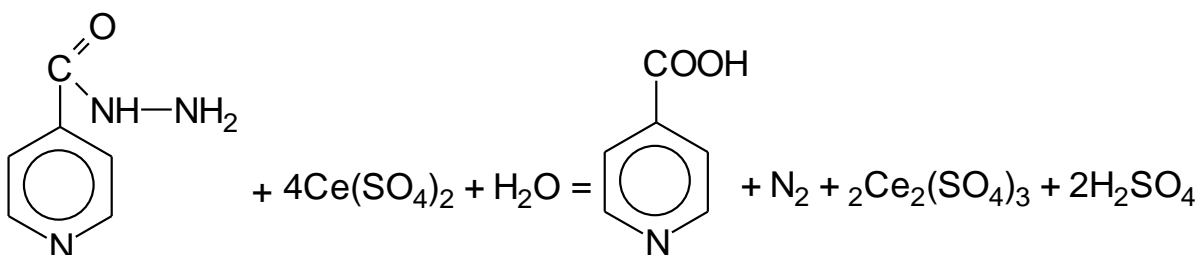
Exemple de dozări:

a) Dozarea H₂O₂



$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) = n(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)$$

b) Dozarea izoniazidei



$$n\left(\frac{1}{4}\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_3\right) = n(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)$$

Avantajele metodei cerimetrice:

- 1) Sol. titrată de lucru își păstrează concentrația constantă într-un timp îndelungat.
- 2) La titrarea cu sol. de Ce⁴⁺ nu au loc procese secundare ce ar putea împiedica dozarea.
- 3) Titrarea poate fi efectuată în mediu de orice acid tare.

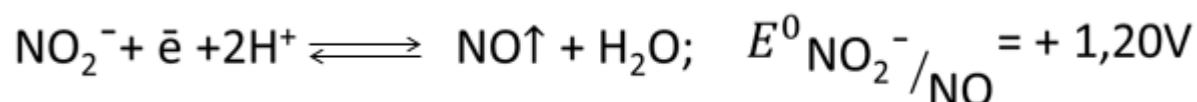
Dezavantaje:

- 1) Nu pot fi titrate soluțiile ce conțin F⁻ și PO₄³⁻ fiindcă se formează complecși [CeF₆]²⁻ și Ce₃(PO₄)₄(precipitat).
- 2) Deseori este necesar de titrat la încălzire sau în prezența catalizatorilor.

13.12. Nitritometria

Nitritometria este metoda de analiză volumetrică bazată pe utilizarea în calitate de titrant soluția titrată de nitrit de sodiu NaNO₂.

La dozarea unor reducători ca Fe²⁺, As₂O₃, Sb(III) etc. nitritul de sodiu manifestă proprietăți de oxidant și singur se reduce până la oxidul de azot (II):



Condițiile: mediu acid.

Exemplu:



Pentru fixarea punctului de echivalență se folosesc indicatori externi și indicatori interni.

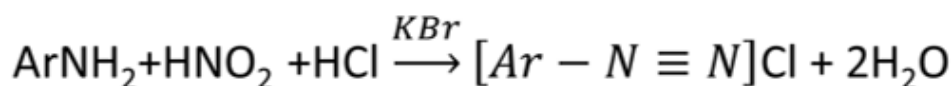
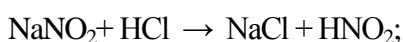
În calitate de indicatori externi se folosește sol. de KI amidonată. Aproape de punct. de echiv. se ia o picătură din soluția de analizat și se aplică pe o hârtie de filtru îmbibată în soluția de indicator. Înălăstrirea hârtiei ne indică supratitrarea, dacă punct. de echiv. nu este atins atunci hârtia indicătoare nu se colorează.

În calitate de indicatori interni se folosește oranjul IV (tropeolina 00). Virajul este de la violet la galben-deschis, datorită faptului că în mediu acid are loc fenomenul de tautomerie cu apariția culorii roșu-violet.

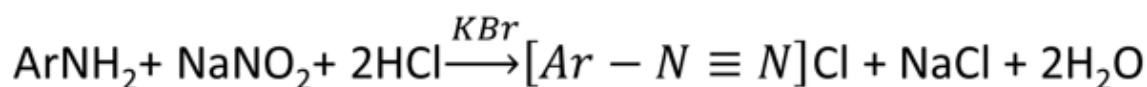
Iar sub acțiunea acidului azotos, are loc fenomenul de nitrozare cu formarea produsului de culoare galben-deschis. Se mai aplică amestecul de tropeolină 00 și albastru de metilen (viraj de la zmeuriu la albastru).

Nitritometria se aplică pe larg la analiza aminelor primare aromatice, care au proprietatea de a forma săruri de diazoniu la titrare cu acid azotos (NaNO_2 alcalin în prezența unui acid mineral puternic, de exemplu HCl , H_2SO_4).

Reacția de diazotare decurge după ecuația:



Reacția sumară:



Aminele cu bazicitatea mai mare se diazotează mai ușor.

Condițiile:

- 1) mediu acid, deoarece sărurile de diazoniu sunt stabile numai în mediu acid;
- 2) titrarea lentă;
- 3) prezența catalizatorului KBr

Nitritometric pot fi dozate și alte substanțe, dar care ușor pot fi transformate în amine aromatice (de exemplu, nitroderivații aromatici).

Primele substanțe care au fost dozate prin această metoda sunt sulfanilamidele.

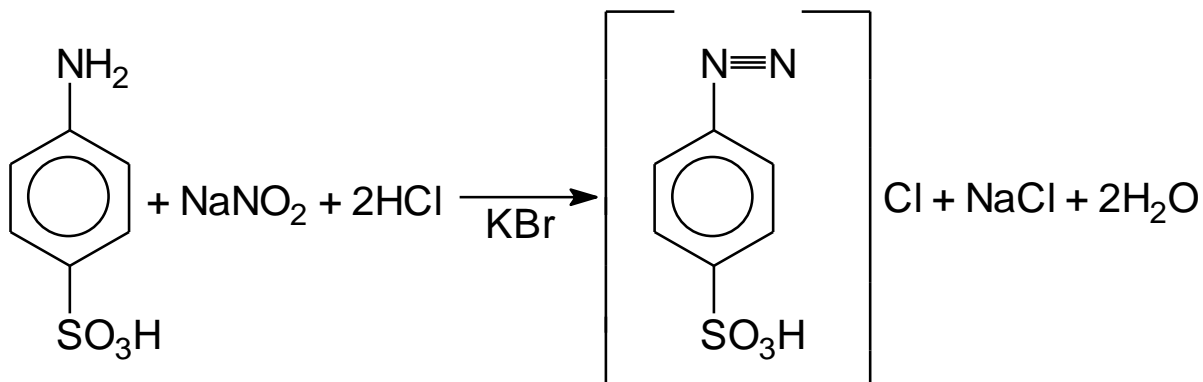
Uneori reacția de diazotare decurge cu o viteză mică, încât titrarea directă e imposibilă. De aceea s-a propus catalizarea reacției cu bromura alcalină sau utilizarea titrării prin diferență.

Metoda prin diferență folosește un exces de soluție de azotit (soluție titrată), după care excesul de HNO_2 se tratează cu acid sulfanilic (al doilea titrant), luat de asemenea în exces și restul de acid sulfanilic se retitrează cu azotit de sodiu.

Prepararea soluției titrate de lucru 0,1 molară de NaNO₂.

NaNO₂ nu este o titrosubstanță, deci soluția titrată de NaNO₂ se prepară luând o probă aproximativ calculată și cântărită și precizarea ulterioară a concentrației în rezultatul titrării unei titrosubstanțe (subst. etalon).

În calitate de titrosubstanță se folosește acidul sulfanilic.



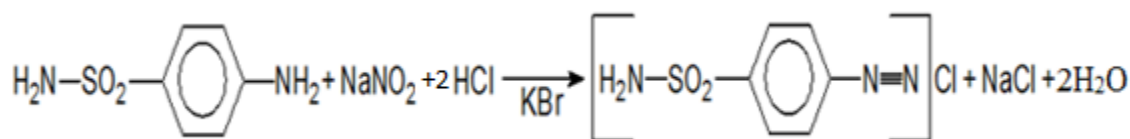
$n(\text{NaNO}_2) = n(\text{ac. sulfan.})$;

$$c(\text{NaNO}_2) = \frac{c(\text{ac. sulfan.}) \cdot V(\text{ac. sulfan.})}{V(\text{NaNO}_2)}$$

Formula echivalentului acidului sulfanilic se consideră identică cu formula moleculară a lui și deci formula echivalentului de nitrit tot va corespunde cu formula lui moleculară.

Standardizarea soluției de NaNO₂ poate fi efectuată și prin altă metodă cu folosirea soluțiilor titrate de KMnO₄ și Na₂S₂O₃.

Dozarea streptocidei.



$n(\text{strept}) = n(\text{NaNO}_2)$ - legea echivalențelor.

14. VOLUMETRIA PRIN REACTII DE PRECIPITARE

14.1. Esența și clasificarea metodelor

Metodele volumetrice prin reacții de precipitare au la bază reacțiile de formare a produșilor greu solubili în urma interacțiunii substanței de dozat și soluției titrate de lucru (titrant.)

În funcție de natura titrantului deosebim metode volumetrice prin reacții de precipitare:

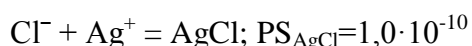
- a) Argentometria – titrant sol. de AgNO_3
 - b) Tiocianatometria – titrant sol. de NH_4SCN (NaSCN)
 - c) Mercurimetria – titrant sol. de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
 - d) Sulfatometria – titrant sol. de H_2SO_4 , Na_2SO_4 , etc.
 - e) Hexacianoferatometria – titrant sol. de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- și a.

Cerințele față de reacțiile de precipitare care stau la baza metodei volumetrică prin reacții de precipitare.

- 1) Toate cerințele către reacțiile care stau la baza unei metode titrimetrică în general.
- 2) Cerințele specifice acestei metode:
 - a) Precipitatul format trebuie să fie practic insolubil.
 - b) Sedimentarea să fie rapidă fără a se forma soluții suprasaturate.
 - c) Fenomenele de coprecipitare, în majoritatea cazurilor, să fie cât mai puțin posibile.

14.2. Curbele de titrare în volumetria prin reacții de precipitare.

Fie că titrăm 100 ml sol. de NaCl cu $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ cu soluție de AgNO_3 de aceeași concentrație molară. La titrare are loc schimbarea indicilor de concentrație a ionilor Cl^- și Ag^+ , care pot fi calculate folosind valoarea $\text{PS}_{\text{AgCl}} \approx 10^{-10}$.



Până la punctul de echivalență:

$$1) \quad V(\text{sol. AgNO}_3) = 90 \text{ ml}; \quad V_{\text{rest}}(\text{NaCl}) = V_{\text{rest}}(\text{Cl}^-) = 10 \text{ ml};$$

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{c_0(\text{Cl}^-) \cdot V_{\text{rest}}(\text{Cl}^-)}{V(\text{sumar})} = \frac{0,1 \cdot 10}{190} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pCl}^- = -\lg c(\text{Cl}^-) = -\lg(5 \cdot 10^{-3}) = 2,3;$$

$$c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}^+) = \text{PS}_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$$

$$pCl^- + pAg^+ = 10;$$

$$pAg^+ = 10 - 2,3 = 7,7.$$

$$2) V(\text{sol. AgNO}_3) = 99 \text{ ml}; c(Cl^-) = \frac{0,1 \cdot 1}{199} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l};$$

$$pCl^- = -\lg(5 \cdot 10^{-4}) = 3,3;$$

$$pAg^+ = 10 - 3,3 = 6,7.$$

$$3) V(\text{sol. AgNO}_3) = 99,9 \text{ ml}; c(Cl^-) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{199,9} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l};$$

$$pCl^- = -\lg(5 \cdot 10^{-5}) = 4,3;$$

$$pAg^+ = 10 - 4,3 = 5,7.$$

$$4) \text{În p. echiv.: } c(Cl^-) = c(Ag^+) = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}; pCl^- = pAg^+ = 5$$

După punct. de echiv.

$$5) V(\text{sol. AgNO}_3) = 100,1 \text{ ml}; c(Ag^+) = \frac{c_0(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3)_{\text{exces}}}{V(\text{sumar})} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5};$$

$$pAg^+ = -\lg(5 \cdot 10^{-5}) = 4,3; pCl^- = 10 - pAg^+ = 10 - 4,3 = 5,7.$$

$$6) V(\text{sol. AgNO}_3) = 101 \text{ ml}; c(Ag^+) = \frac{0,1 \cdot 1}{201} = 5 \cdot 10^{-4};$$

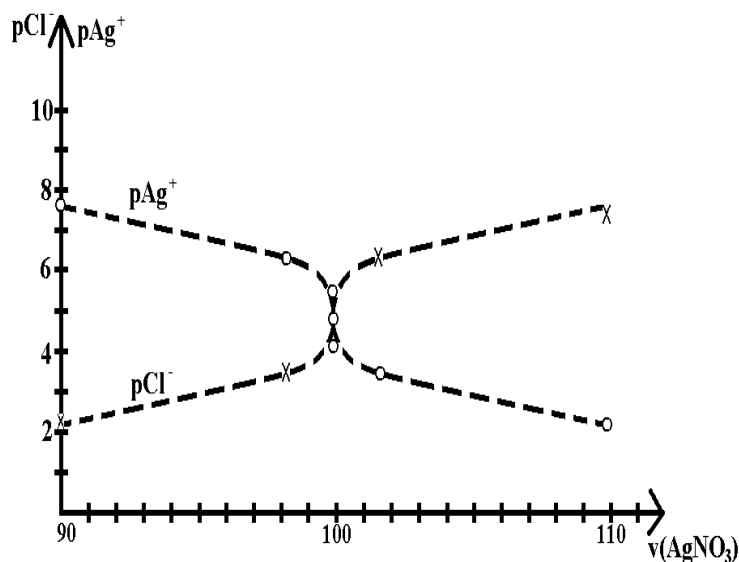
$$pAg^+ = -\lg(5 \cdot 10^{-4}) = 3,3; pCl^- = 10 - 3,3 = 6,7.$$

$$7) V(\text{sol. AgNO}_3) = 110 \text{ ml}; c(Ag^+) = \frac{0,1 \cdot 10}{210} = 5 \cdot 10^{-3};$$

$$pAg^+ = -\lg(5 \cdot 10^{-3}) = 2,3; pCl^- = 10 - 2,3 = 7,7.$$

Valorile pAg^+ și pCl^- obținute sunt introduse în tabel și folosite pentru construirea curbei de titrare.

Nr de ord.	1	2	3	4	5	6	7
V(AgNO ₃), ml	90	99	99,9	100	100,1	101	110
pCl ⁻	2,3	3,3	4,3	5,0	5,7	6,7	7,7
pAg ⁺	7,7	6,7	5,7	5,0	4,3	3,3	2,3



Din tabela și desen se observă un salt brusc al indicilor de concentrație a ionilor Cl⁻ și Ag⁺ ≈ 1,5 unități.

Mărimea saltului pe curba de titrare este influențată de :

a) concentrația soluțiilor ce se titrează.

Cu cât concentrația este mai mare cu atât saltul va fi mai mare și invers.

Exemple: la titrarea sol. NaCl cu $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/l}$ cu sol. 1 molară de AgNO₃ saltul va constitui ≈ 3,5 unități, iar când “c” soluțiilor reactante = 0,01 mol/l, saltul pe curba de titrare practic va lipsi.

b) PS a precipitatului.

Cu cât valoarea PS este mai mică cu atât saltul va fi mai mare și invers.

Exemple: Titrarea sol. NaI cu sol. AgNO₃ cu conc. 0,1 mol/l ($PS_{\text{AgI}} = 10^{-16}$) saltul va constitui ≈ 7,5 unități pX(4,3-11,7). Pentru PbSO₄ ($PS \approx 10^{-8}$) ≈ 0,4pX, pentru CaSO₄ ($PS = 6 \cdot 10^{-5}$) - saltul lipsește.

Concluzie practică: Valoarea PS a electrolitului greu solubil binar trebuie să fie $\leq 10^{-10}$.

14.3. Argentometria.

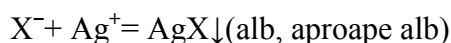
Argentometria – volumetria prin reacții de precipitare în care ca titrant se folosește sol. de AgNO_3 . În funcție de metoda de fixare a punctului de echivalență deosebim:

- a) Metoda Mohr;
- b) Metoda Fajans-Hodakov.

14.3.1. Metoda argentometrică Mohr.

Esența constă în titrarea halogenurilor sau pseudohalogenurilor cu sol. titrată de AgNO_3 în prezența indicatorului cromatul de potasiu.

Are loc reacția:



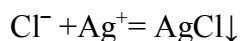
În punctul de echivalență o picătură în exces de sol. AgNO_3 conduce la formarea precipitatului roșu-cărămiziu Ag_2CrO_4 care schimbă culoarea precipitatului alb sau aproape alb a halogenurii de argint în galben-cafeniu.



Argumentare:

Fie că $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$; $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$.

- a) Calculăm $c(\text{Ag}^+)$ necesară pentru începerea sedimentării ionului Cl^-



$$c_1(\text{Ag}^+) \approx \frac{PS_{\text{AgCl}}}{c(\text{Cl}^-)} \approx \frac{10^{-10}}{0,1} \approx 10^{-9} \text{ mol/l}$$

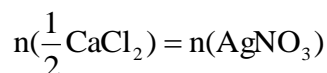
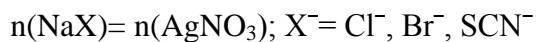
- b) Calculăm $c(\text{Ag}^+)$ necesară pentru începerea sedimentării ionilor de indicator CrO_4^{2-}

$$c_2(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{PS_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{10^{-12}}{0,01}} \approx 10^{-5}; \quad p\text{Ag}^+ = 5$$

$$p\text{Cl}^- = 10 - p\text{Ag}^+ = 10 - 5 = 5$$

Valoarea pCl și pAg se găsește în limita saltului brusc pe curba de titrare. Deci acest indicator cu $c \approx 0,01$ mol/l poate fi utilizat pentru fixarea punctului de echivalență.

Metoda Mohr se aplică la dozarea clorurilor, bromurilor și tiocianurilor, dar nu și a iodurilor.



Prin această metodă pot fi dozate și substanțe medicamentoase organice care conțin Cl sau Br. În acest caz în prealabil halogenii se trec în formă ionică.

Condițiile de aplicare a metodei:

- a) Întotdeauna la soluția de halogenură se adaugă din biuretă soluția de Ag^+ și nu invers.
- b) Titrarea se efectuează în mediu neutru sau slab bazic (în mediu acid precipită Ag_2CrO_4 se dizolvă, iar în soluția puternic alcalină $AgNO_3$ formează precipitat $AgOH \rightarrow Ag_2O$ (negru)).
- c) Absența în soluția de analizat a cationilor care formează cu anionii de indicator precipitate de cromazi (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ba^{2+} etc.)
- d) Absența în soluția de analizat a anionilor care formează cu ionii Ag^+ compuși greu solubili (S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ etc.)

Aceste condiții limitează sau complică dozarea substanțelor medicamentoase prin această metodă

Exemple de substanțe medicamentoase ce se dozează prin această metodă: NaCl, $CaCl_2$, KCl, NaBr, KBr, $AgNO_3$, $CHCl_3$ etc.

14.3.2. Metoda argentometrică Fajans-Hodakov

Este metoda volumetrică prin reacții de precipitare în care halogenurile sau pseudohalogenurile se titrează cu soluție titrată de $AgNO_3$ iar punctul de echivalență se pune în evidență cu ajutorul unor coloranți care conduc la schimbarea culorii precipitatului, datorită procesului de adsorbție a ionilor de indicator.

De exemplu: la titrarea bromurilor și iodurilor se aplică în calitate de indicator eozina, care prezintă un acid slab organic HE.

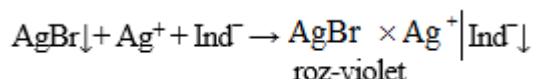
Acțiunea eozinei: $\text{Br}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgBr} \downarrow$

Până la p. de echivalență: $\text{AgBr} \downarrow$ adsoarbe anionii Br^- și în calitate de contraioni K^+ .



În p.de echiv.: AgBr

După p. de echiv.:



$$n(\text{KBr}) = n(\text{AgNO}_3)$$

Condițiile de utilizare a indicatorilor de adsorbție:

- Cel puțin parțial produsul de reacție să formeze sisteme coloidale.
- Indicatorul trebuie să fie adsorbit în punctul de echivalență.

Propriet. de adsorbție de către precipitat AgX a ionilor: $\Gamma^- > \text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{E}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

Din șirul acesta rezultă, că fluoresceină (HFl) poate fi utilizat pentru dozarea Cl^- , Br^- , Γ^- etc, iar eozina pentru: Br^- , SCN^- , CN^- și Γ^- , dar nu și Cl^-

c) Anumită valoare a pH-ului: $\text{HFl}(\text{K} \approx 10^{-8})$, $\text{pH} = 7-10$

$\text{HE}(\text{K} \gg 10^{-8})$, $\text{pH} = 2$

14.3.3. Prepararea și standardizarea soluției titrate de lucru AgNO_3 .

AgNO_3 nu este o substanță etalon, deci soluția ei se prepară prin metoda probelor aproximativ calculate și cântărite și apoi se stabilește titrul ei titrând soluția standard-primară de NaCl . Punctul de echivalență se pune în evidență cu ajutorul indicatorului K_2CrO_4 (metoda Mohr) sau a fluoresceinei (metoda Fajans-Hodacov).

Concentrația sol. AgNO_3 preparată se modifică, dacă este păstrată timp îndelungat. Sub influența luminii descompunerea ei este accelerată. De aceea se păstrează în flacoane din sticla întunecată.

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{NaCl})$$

$$c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})$$

$$F_{\text{AgNO}_3} \cdot V(\text{AgNO}_3) = F_{\text{NaCl}} \cdot V(\text{NaCl})$$

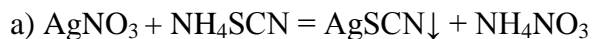
14.4. Tiocianatometria.

Tiocianatometria este metoda volumetrică prin reacții de precipitare în care în calitate de titrant se folosește soluția de tiocianat de amoniu, de potasiu sau de sodiu. Are loc reacția de sedimentare a cationului substanței de dozat cu formare de tiocianură insolubilă.

Punctul de echivalență se fixează cu ajutorul indicatorului-alaunul de fier și amoniu $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

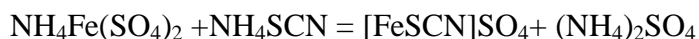
O picătură în exces de soluție de NH_4SCN ne colorează soluția în roz datorită formării complexului $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ de culoare roșie. Titrarea se efectuează în mediu de acid azotic.

Exemple de dozări:



alb

În punctul de echivalență:



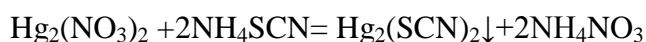
sol.roșie

La dizolvarea în HNO_3 a altor substanțe, ce conțin Ag se obține AgNO_3 , care apoi se titrează cu sol. NH_4SCN .

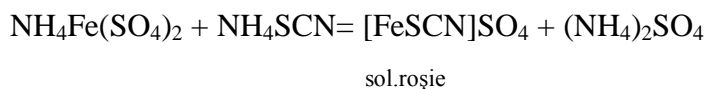
b) Dozarea tiocianaților.

În acest caz în calitate de soluție titrată se folosește soluția de AgNO_3 , însă tehnica și ordinea de titrare rămâne aceeași, adică în balonul de titrare se ia un volum cunoscut de soluție de AgNO_3 cu concentrația cunoscută și se titrează cu soluția de tiocianat cu concentrație necunoscută.

c) Dozarea azotatului de mercur (I)



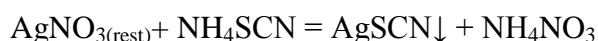
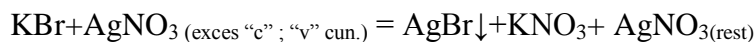
În p. de echiv. :



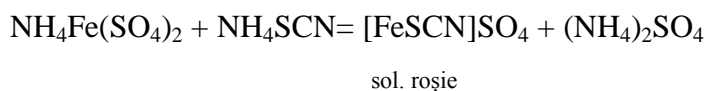
$$n\left(\frac{1}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\right) = n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

d) Dozarea tiocianatometrică a halogenurilor

Se utilizează procedeul de titrare prin diferență și două soluții titrate (AgNO_3 și NH_4SCN).



În p. de echiv.:



$$n(\text{KBr}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

Într-un mod analog se dozează iodurile și clorurile. Însă în ultimul caz (dozarea Cl^-) în punctul de echivalență când soluția devine roză ea este puțin supratitrată datorită faptului că $\text{PS}_{\text{AgCl}} > \text{PS}_{\text{AgSCN}}$ și câteva picături de NH_4SCN se consumă pentru reacția:



În acest caz se titrează până la culoarea roză instabilă sau în prezența $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ care se adsoarbe de precipitatul AgCl și împiedică reacția de mai sus.

Prepararea și standardizarea sol. de NH_4SCN .

Se utilizează în calitate de titrant sol. cu $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,1 \text{ mol/l}$ (sau $0,05 \text{ mol/l}$). NH_4SCN (KSCN și NaSCN) nu este substanță etalon. Deci sol. ei titrată se prepară prin metoda probelor aproximativ calculate și cântărite, apoi se standardizează titrând cu ea soluția standard secundară de AgNO_3 .

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{NH}_4\text{SCN});$$

$$F_{\text{AgNO}_3} \cdot V(\text{AgNO}_3) = F_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})$$

Substanțe medicamentoase ce se dozează prin această metodă: AgNO₃, NaI, KI, KBr, NaBr, NaCl, CaCl₂, CHCl₃, CHI₃, CHBr₃ și altele care conțin Ag și halogeni. Halogenii din sub. organice în prealabil se transformă în formă ionică.

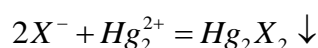
Legea echiv. la dozarea CaCl₂ și CHI₃.

$$n\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$n\left(\frac{1}{3}\text{CHI}_3\right) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

14.5. Mercurometria.

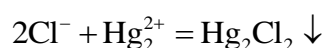
Este metoda volumetrică prin reacții de precipitare în care halogenurile se titrează cu azotat de mercur (I).



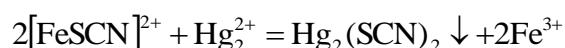
Punctul de echivalență este pus în evidență cu ajutorul indicatorilor:

- a) sol. roșie a complexului $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$;
- b) difenilcarbazona.

Indicatorul $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ se prepară din Fe(NO₃)₃ și NH₄SCN luate ≈ în raport 1:1 și atunci sol. roșie va conține complexul $[\text{FeSCN}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{NO}_3)_2$.

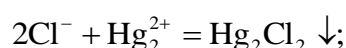


În punct. de echiv.:

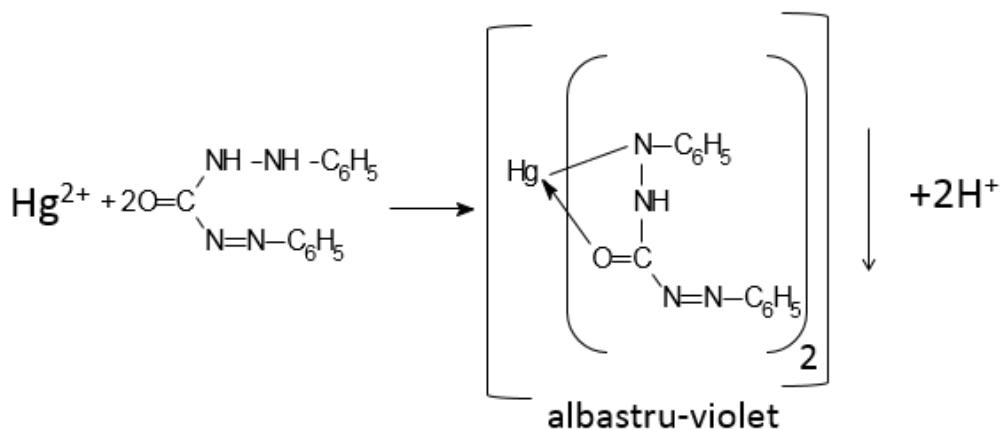
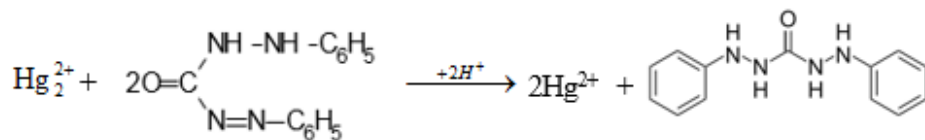


sol. roșie alb sol. galben- pal

b) Difenilcarbazona reacționează cu o picătură în exces de sol. Hg₂(NO₃)₂ reducându-se în difenilcarbamidă, iar Hg(I) se oxidează la Hg²⁺, care la rândul său formează cu difenilcarbazona precipitat violet sau albastru. Titrația se efectuează în prezența sol. de HNO₃ (c≈6 mol/l) .



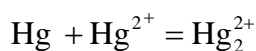
În p. de echiv.:



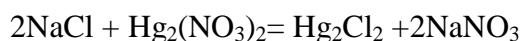
Prepararea titrantului.

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ nu este substanță-standard, deci soluția ei titrată se prepară prin metoda probelor aproximativ cântărite.

Sarea $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ se dizolvă în soluție 0,2 molară de HNO_3 și se adaugă puțin Hg metalic, apoi se lasă pe 24 ore. În așa mod impuritățile de Hg^{2+} se reduc până la Hg_2^{2+} .



Soluția preparată se standardizează titrând cu ea soluția standard primară de NaCl.



$$n(\text{NaCl}) = n\left(\frac{1}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\right);$$

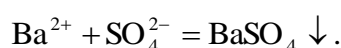
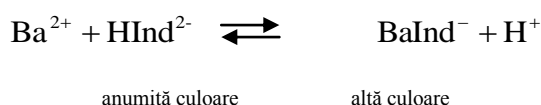
Mercurometria este o metodă de dozare a halogenurilor economic mai avantajoasă comparativ cu argentometria și tiocianatometria.

Dezavantajul metodei:

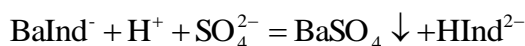
sărurile de mercur sunt toxice!!!

14.6. Sulfatometria.

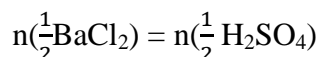
Este metoda volumetrică prin reacții de precipitare în care sărurile de Ba^{2+} , Sr^{2+} și Pb^{2+} se titrează cu acid sulfuric în prezența indicatorilor metalocromici.



În punct. de echiv.



Deci, culoarea complexului $BaInd^{-}$ trece în culoarea indicatorului liber.

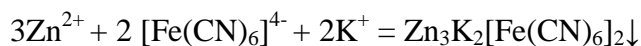


14.7. Hexacianoferatometria

Este o metodă volumetrică redox în care oxidanții se titrează cu soluția titrată de $K_4[Fe(CN)_6]$ în prezența indicatorilor redox-reversibili (difenilamina ș.a.).

În practica farmaceutică titrarea cu $K_4[Fe(CN)_6]$ se utilizează și în volumetria prin reacții de precipitare pentru dozarea substanțelor ce conțin Zn (ZnO , $ZnSO_4$).

În balonul de titrare se ia soluția de analizat, se adaugă câteva picături de sol. de difenilamină și $K_3[Fe(CN)_6]$. În prezența anionului $[Fe(CN)_6]^{3-}$ difenilamina se oxidează trecând în forma albastră. O picătură în exces de soluție titrată de $K_4[Fe(CN)_6]$ conduce la micșorarea potențialului sistemului și, deci, la dispariția culorii albastre (trece în galben-verzuie).



galben-verzui



$K_4[Fe(CN)_6]$ - e subst. standard, sol.titrată a ei se prepară prin metoda probelor precis cântărite.

15. VOLUMETRIA PRIN REACȚII DE COMPLEXARE (COMPLEXOMETRIA)

15.1.Esența, particularitățile și clasificarea metodelor complexometrice.

Complexometria cuprinde totalitatea metodelor volumetrice, care au la bază un fenomen de formare de combinații complexe.

Particularitatea metodei: majoritatea reacțiilor de complexare decurg în trepte din care cauză deseori nu satisfac cerințelor față de reacțiile care pot sta la baza unei metode volumetrice.

Totuși unele reacții de complexare pot fi utilizate în analiza volumetrică, natura complecșilor formați și condițiile de titrare permit așa ceva.

Exemple: reacțiile de complexare a cianurilor cu Ag^+ , a fluorurilor cu Al^{3+} , a halogenurilor cu Hg^{2+} etc.

Reieșind din natura reacțiilor de complexare deosebim metode complexometrice:

I. Metode care folosesc reacții, ce decurg cu formare de complecși, în care liganzii sunt monodentați.

II. Metode care folosesc reacții, ce decurg cu formare de chelați, în care liganzii sunt polidentati (tetra-sau hexadentați)

15.2. Metode de complexare cu liganzi monodentați.

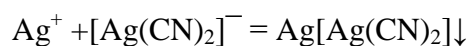
Deosebim: a) Metoda argentometrică de complexare.

b) Mercurimetria, etc.

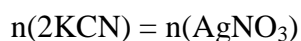
a) Metoda argentometrică de complexare:

Are la baza reacția: $2CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-$

Deci, se titrează cianurile cu soluție titrată de azotat de argint. Punct. de echiv. se determină prin metoda fără indicator, o picătură în exces de $AgNO_3$ formează precipitat alb cu produsul reacției:

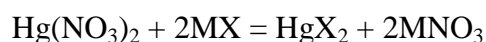


Cauzele posibilității utilizării acestei reacții în volumetrie: se titrează cianurile cu sol. de Ag^+ și nu invers, K_{st} a comp. compl. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ este o valoare mare ($\approx 10^{20}$), ușor se fixează punct. de echivalență.



Se dozează cianurile solubile.

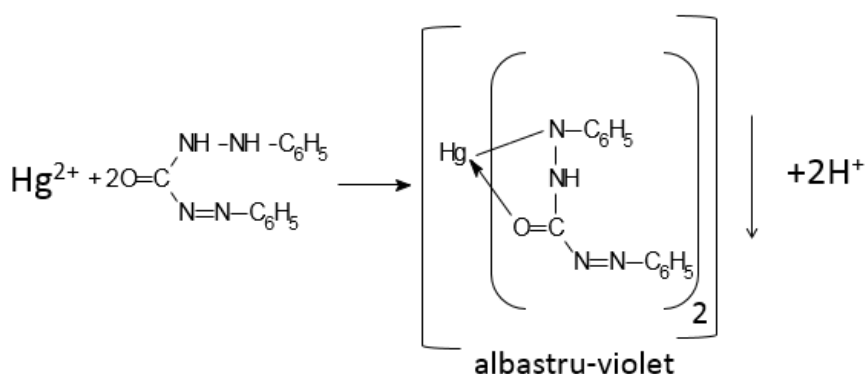
b) Mercurimetria este metoda volumetrică prin reacții de complexare, în care halogenurile și pseudohalogenurile se titrează cu soluție titrată de azotat de mercur (II).



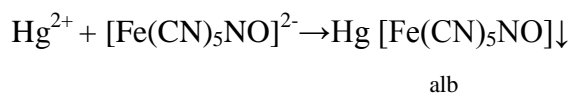
Substanțele HgX_2 sunt solubile însă puțin dissociate.

În punctul de echivalență o picătură în exces de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ formează compuși caracteristici cu indicatorii utilizați:

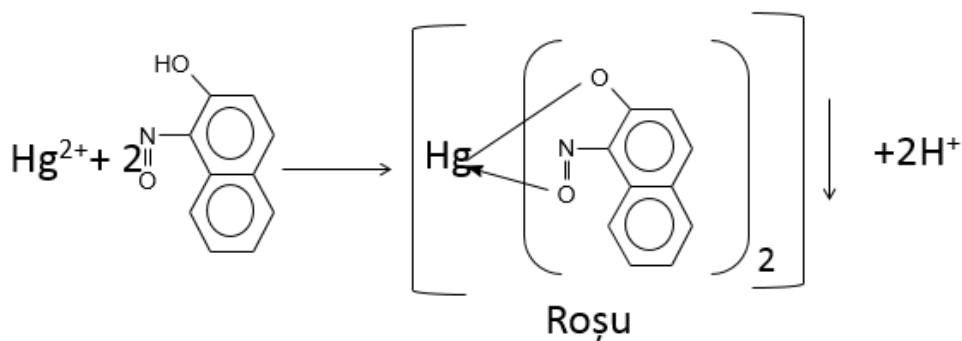
a) Indicator- difenilcarbazona.



b) Ind.- nitroprusiatul de sodiu $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

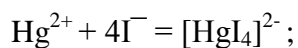


c) Ind. $-\alpha$ -nitrozo- β -naftol

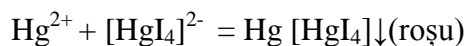


$$n(\text{MX}) = n\left(\frac{1}{2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\right) - \text{legea echivalenților}$$

Dozarea mercurimetrică a iodurilor.



În p. de echiv.:



$$n(2\text{KI}) = n\left(\frac{1}{2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\right) - \text{legea echiv.}$$

Avantajele:

- se dozează și sărurile de Hg^{2+}
- majoritatea ionilor care împiedică dozarea halogenurilor prin Metoda Mohr, nu influențează metoda mercurimetrică.
- sărurile de Hg sunt mai accesibile și necostisitoare

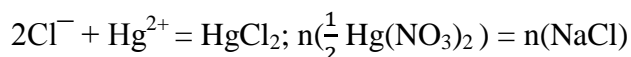
Dezavantaj: sărurile de Hg sunt toxice!!!

Prepararea și standardizarea titrantului soluției de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

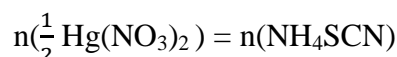
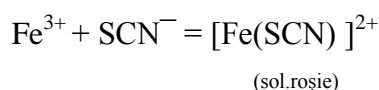
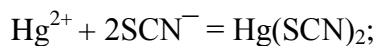
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ nu este substanță standard, deci se prepară prin metoda probelor aproximativ calculate și cântărite. Se prepară sol. cu $c\left(\frac{1}{2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\right) \approx 0,1 \text{ mol/l}$ în soluție 0,2- 0,3 molară de HNO_3 .

Se standardizează:

a) titrând soluția standard primară de NaCl



b) titrând soluția de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ cu soluție standard- secundară de NH_4SCN

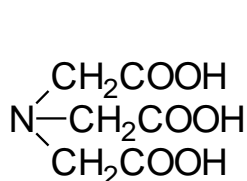


15.3. Complexonometria.

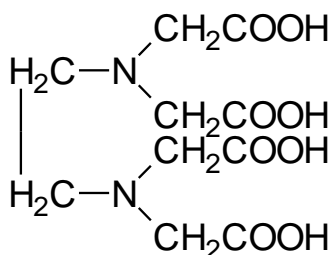
Complexonometria face parte din grupa a II-a de metode complexometrice, adică din metodele care folosesc reacții cu formare de chelați.

Complexonometria cuprinde totalitatea metodelor titrimetrice care au la bază o reacție de complexare, folosind ca agenți de complexare acizii α -aminopolicarboxilici sau sărurile lor (complexoni). Reacțiile acestor liganzi cu ionii de metal decurg cu formare de complecși de tipul 1:1, adică decurg cantitativ.

Noțiuni despre complexoni

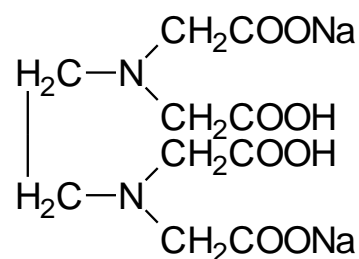


complexon I



complexon II (H_4Y)

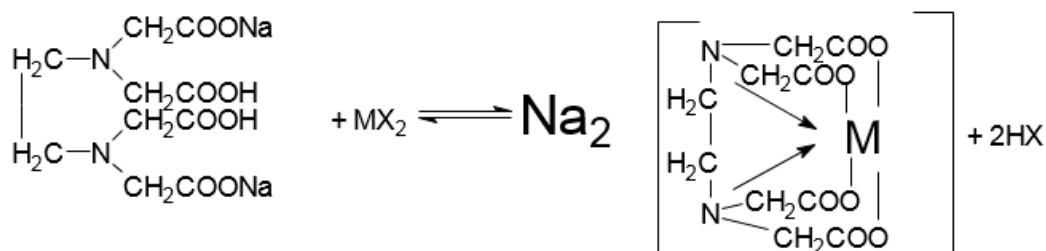
Acidul etilendiamintetraacetic
(EDTA) sau H_4Y



**complexon III
(trilon B),**

Na_2EDTA sau $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (H_2Y^{2-})

Sarea de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic (complexon III) este mai solubilă și se aplică mai frecvent la titrare.



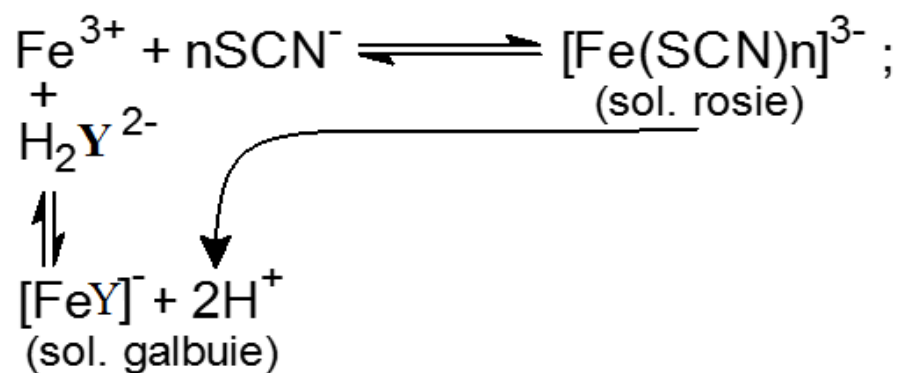
Această metodă se mai numește **trilonometrică**.



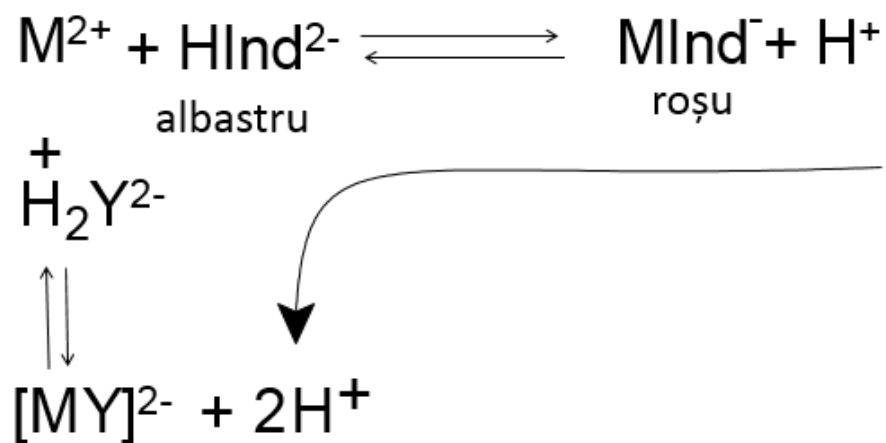
Indicatorii utilizați:

- indicatori specifici;
- indicatori metalocromici (complexonometrici).

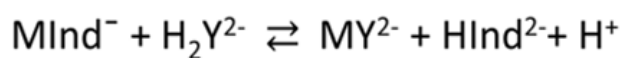
Indicator specific - NH_4SCN



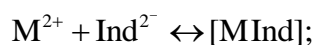
Indicator metalocromic – H_3Ind



În punctul de echivalență:



Intervalul de viraj a indicatorilor complexonometrici



$$K_{st} = \beta_1 = \frac{c([MInd])}{c(M^{2+}) \cdot c(Ind^{2-})}$$

$$pM = -\lg c(M^{2+}) = -\lg \frac{c([MInd])}{\beta \cdot c(Ind^{2-})} = \lg \beta - \lg \frac{c([MInd])}{c(Ind^{2-})} = \lg \beta \pm 1.$$

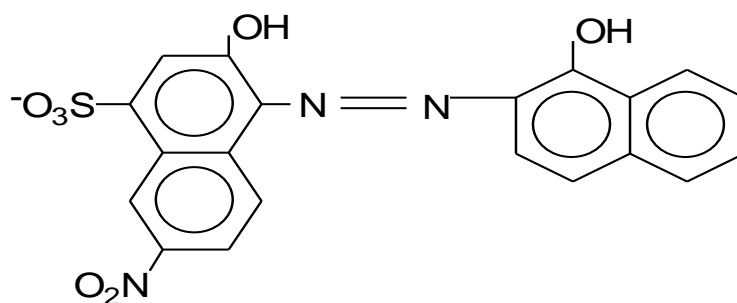
Condițiile principale a titrărilor complexonometrici:

1) $K_{st}([MY]^{2-}) \gg K_{st}([MInd]^{-})$

2) titrarea în prezența soluției tampon.

Indicatori în complexonometrie.

a) Negru de eriocrom T

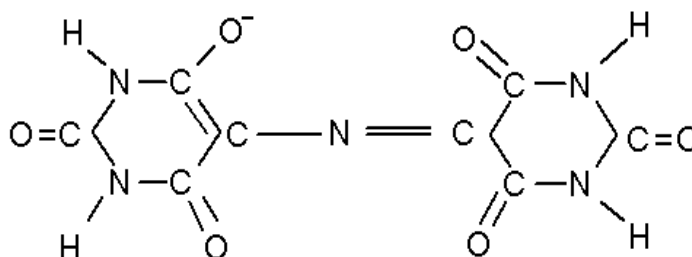


Culoarea indicatorului:

- roșu (H_2Ind^+) - $pH < 6,3$;
- albastru ($HInd^{2-}$) - $pH = 6,3-11,3$;
- galben (Ind^{3-}) - $pH > 11,3$

Complecșii indicatorului cu ionii de metal în mediu bazic sunt colorați în roșu.

Murexidul – sarea de amoniu a acidului purpuric. Anionul acestei sări are formula:



Culoarea indicatorului:

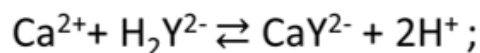
- roșu-violet $pH < 9$;
- violet $pH = 9,2-10,3$;
- albastru-violet $pH > 10,3$.

Culoarea complecșilor murexidului cu ionii de metal:

- (Ni^{2+})- galben;
- (Cu^{2+}) -galben-portocaliu;
- (Ca^{2+})- roșu.

Curba de titrare în complexonometrie.

Fie că titrăm 100 ml sol. $CaCl_2$ cu $c(CaCl_2) = 0,05$ mol/l cu sol. de complexon III de aceeași concentrație molară.



$$\beta_{CaY^{2-}} = 5 \cdot 10^{10} ; \quad pH = 9 , \quad c_0(CaCl_2) = 0,05 \text{ mol/l}$$

$$1) V(Na_2H_2Y) = 0; \quad c(Ca^{2+}) = 0,05 \text{ mol/l};$$

$$-lgc(Ca^{2+}) = pCa = -lg(5 \cdot 10^{-2}) = 1,3$$

Până la p.echiv.(când se adaugă 90,99 și 99,9 ml titrant):

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c_0(\text{CaCl}_2) \cdot V(\text{Ca}^{2+})_{rest}}{V_{sumar}} ;$$

$$2) c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,05 \cdot 10}{190} = 2,5 \cdot 10^{-3} ;$$

$$p\text{Ca} = -\lg(2,5 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg 2,5 = 3 - 0,4 = 2,6;$$

$$3) c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,05 \cdot 1}{199} = 2,5 \cdot 10^{-4} ; \quad p\text{Ca} = -\lg(2,5 \cdot 10^{-4}) = 3,6$$

$$4) c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,05 \cdot 0,1}{199,9} = 2,5 \cdot 10^{-5} ; \quad p\text{Ca} = -\lg(2,5 \cdot 10^{-5}) = 4,6$$

$$5) \text{ P.echiv.: } \beta_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{c(\text{CaY}^{2-})}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{Y}^{2-})};$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}); \quad c^2(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{CaY}^{2-})}{\beta_{\text{CaY}^{2-}}};$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{\frac{c(\text{CaY}^{2-})}{\beta}} = \sqrt{\frac{C_0(\text{CaCl}_2)/2}{\beta}} = \sqrt{\frac{0,025}{5 \cdot 10^{10}}} = 7 \cdot 10^{-7};$$

$$p\text{Ca} = -\lg 7 \cdot 10^{-7} = 6,15$$

După punctul de echivalență (când se adaugă 100,1 , 101 și 110 ml titrant):

$$6) c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{CaY}^{2-})}{\beta \cdot c(\text{H}_2\text{Y}^{2-})} = \frac{0,025}{5 \cdot 10^{10} \cdot \frac{0,05 \cdot 0,1}{200,1}} = 2 \cdot 10^{-8};$$

$$p\text{Ca}^{2+} = -\lg(2 \cdot 10^{-8}) = 7,7$$

$$7) c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,025}{5 \cdot 10^{10} \cdot \frac{0,05 \cdot 1}{201}} = 2 \cdot 10^{-9};$$

$$p\text{Ca}^{2+} = -\lg(2 \cdot 10^{-9}) = 8,7$$

$$8) c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,025}{5 \cdot 10^{10} \cdot \frac{0,05 \cdot 10}{210}} = 2 \cdot 10^{-10};$$

$$p\text{Ca}^{2+} = -\lg(2 \cdot 10^{-10}) = 9,7$$

Valorile $p\text{Ca}^{2+}$ obținut sunt introduse în tabel și pot fi folosite la construirea curbei de titrare.

V(Na₂H₂Y), ml	0	90	99	99,9	100	100,1	101	110
pCa²⁺	1,3	2,6	3,6	4,6	6,15	7,7	8,7	9,7
Nr. de ord.	1	2	3	4	5	6	7	8

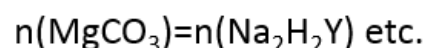
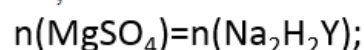
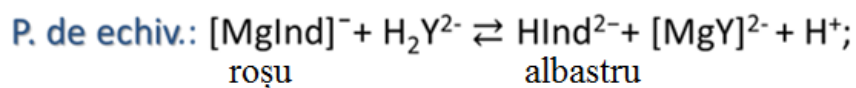
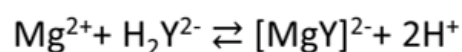
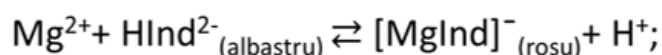
Concluzii:

Pe curba de titrare se observă un salt. Mărimea lui este funcție a c(sare), c(complexon) și K_{st} a complexului. Cu cât aceste valori sunt mai mari cu atât și saltul este mai mare și invers.

Exemple de dozări complexonometrice.

a) **Titrare directă** :se aplică în majoritatea cazurilor.

Dozarea sărurilor de Mg în prezența ind. eriocrom negru T.



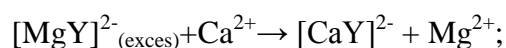
Determinarea masei Mg²⁺ și Ca²⁺ în soluție când ei sunt prezenți concomitent.

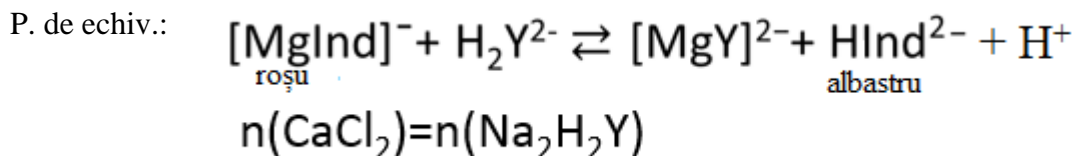
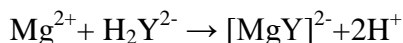
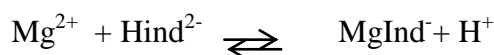
În acest caz se folosesc doi indicatori. În prezența ind. negru eriocrom T se titrează ambii ioni, iar în prezența murexidului se titrează numai ionii de Ca²⁺.

b) Metoda de substituție.

În acest caz la soluția de analizat se adaugă exces de sol. de complexonat de magneziu, iar magneziul substituit de ionul ce se dozează, se titrează cu soluția de complexon III.

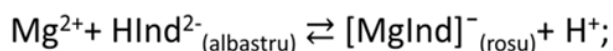
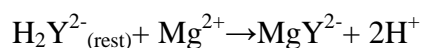
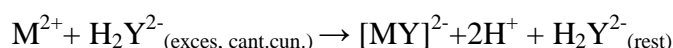
Exemplu: **dozarea sărurilor de Ca.**





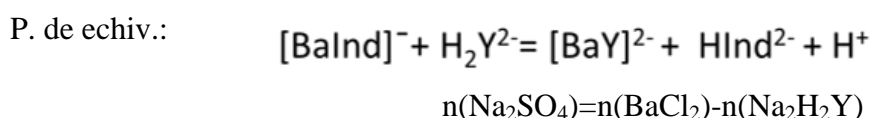
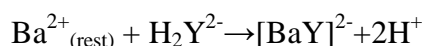
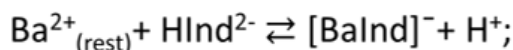
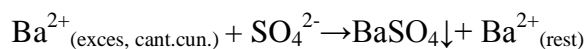
c) Titrarea prin diferență.

În acest caz folosim două soluții titrate ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ și MgSO_4).

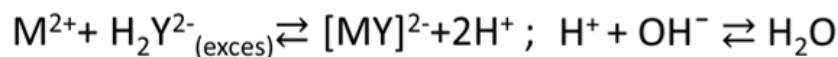


$$n(\text{M}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - n(\text{Mg}^{2+})$$

În așa mod pot fi dozați și sulfatii solubili.



Dozarea sărurilor prin metoda complexometrică în lipsa soluțiilor tampon.



$$n\left(\frac{1}{2}\text{M}^{2+}\right) = n(\text{OH}^-); \quad n\left(\frac{1}{2}\text{ZnSO}_4\right) = n(\text{NaOH})$$

Prepararea soluțiilor titrate de lucru.

a) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - subst.etalon. Se prepară prin metoda probelor precis calculate și cântărite. Alte sub.-etalon: ZnO , CaCO_3 .

b) Complexon III $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ c.p.- subst.etalon. Se prepară prin metoda probelor precis calculate și cântărite. În caz când complexonul nu este c.p., atunci se prepară o sol. cu $c \approx 0,05$ sau $0,1$ mol/l și apoi se standardizează titrând subst. standard: $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnO sau CaCO_3 .

Bibliografie.

1. Vasiliev V. P. Chimie analitică, vol. 1, Chișinău, 1991.
2. Grigore Budu, Silvia Melnic. Chimie analitică (probleme și teste), CEP „Medicina”, Chișinău, 2009.
3. Cheorghe Morait, Liviu Roman. Chimie analitică, editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
4. Liviu Roman, Robert Săndulescu. Chimie analitică. Vol. 2 Analiza chimică cantitativă, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1999.