



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008148429/04, 08.12.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.12.2008

(45) Опубликовано: 20.07.2010 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ВЕЛИЧКО В.В., СУПРУНОВИЧ В.И., УСАТЕНКО Ю.И. Ж. неорганической химии. 1974, т.19, №4, с.1004-1008. RU 2323438 С1, 27.04.2008. RU 2240555 С1, 20.11.2004. SU 1553892 А1, 30.03.1990. SU 1411116 А1, 07.04.1989. US 4582572 А1, 15.04.1986. ЛОПАТИН Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа, М, ВШ, 1975, с.45-46. БУДАНОВ В.В., ВОРОБЬЕВ Н.К. Практикум по физической химии, М, Химия, 1986, с.280-281.

Адрес для переписки:
656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет,
отдел информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Чеботарёв Виктор Константинович (RU),
Ильина Елена Георгиевна (RU),
Пасека Александра Евгеньевна (RU),
Щербакова Людмила Владимировна (RU),
Терентьев Роман Александрович (RU),
Опекунова Яна Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ
МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ГРАДИЕНТОМ ТИТРОВАНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам определения различных термодинамических и условных констант равновесия неорганических и органических веществ, которые применяются в теоретической и практической области химии. Способ включает индивидуальное потенциметрическое титрование, в процессе титрования изменяют объем приливаемого титранта и достигают предельной степени протекания реакции при постоянной концентрации титранта и определяемого компонента до исчезновения скачка потенциала, рассчитывают градиент титрования по формуле

$$\text{grad} = \frac{n \cdot M_{\text{т}} \cdot V_{\text{пр.т}} \cdot 100\%}{m \cdot M_{\text{опр}} \cdot V_{\text{опр}}}, \quad \text{где } V_{\text{пр.т}},$$

$V_{\text{опр}}$ - соответственно объемы приливаемого титранта и определяемого компонента; $M_{\text{т}}$, $M_{\text{опр}}$ - соответственно молярные концентрации титранта и определяемого компонента, определяют предельную степень протекания реакции с учетом градиента титрования, на основании которой рассчитывают молярную растворимость малорастворимой соли в точке стехиометричности, после чего определяют константу равновесия с учетом стехиометрических коэффициентов m , n . Достигаются упрощение и повышение информативности анализа. 6 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
G01N 31/16 (2006.01)
G01N 27/26 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008148429/04, 08.12.2008**

(24) Effective date for property rights:
08.12.2008

(45) Date of publication: **20.07.2010 Bull. 20**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

**Chebotarev Viktor Konstantinovich (RU),
Il'ina Elena Georgievna (RU),
Paseka Aleksandra Evgen'evna (RU),
Shcherbakova Ljudmila Vladimirovna (RU),
Terent'ev Roman Aleksandrovich (RU),
Opekunova Jana Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) METHOD OF DETERMINING EQUILIBRIUM CONSTANT OF REACTIONS OF PARTIALLY SOLUBLE SALTS USING TITRATION GRADIENT

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves separate potentiometric titration. During titration, the volume of poured titrant is varied and the maximum permissible degree for carrying out the reaction is achieved at constant concentration of the titrant and the component under analysis until the potential jump disappears. The titration gradient is calculated using the formula

$$\text{grad} = \frac{n \cdot M_t \cdot V_{pt} \cdot 100\%}{m \cdot M_{anal} \cdot V_{anal}}, \quad \text{where}$$

$V_{\text{poured.t.}}$, V_{analysed} are the volume of poured titrant and the component under analysis, respectively, M_t , M_{analysed} are molar concentration of the titrant and the component under analysis, respectively. The maximum permissible degree for carrying out the reaction is determined from the titration gradient, on the basis of which molar solubility of the partially soluble salt is calculated at the stoichiometry point, after which the equilibrium constant is calculated from stoichiometric coefficients m , n .

EFFECT: increased information content and simplification of analysis.

1 ex, 6 tbl

Изобретение относится к способам определения различных термодинамических и условных констант равновесия неорганических и органических веществ, в частности определения констант равновесия химических реакций ($K_{равн}$) [произведений растворимости малорастворимых веществ (ПР) и констант устойчивости растворимых комплексных соединений (β)], которые применяются в теоретической и практической областях химии.

Известен способ определения произведений растворимости и ионных произведений малорастворимых солей и комплексных соединений (аналог) [Чеботарев В.К., Щербакова Л.В., Краев Ю.К., Мосунова А.Е. Способ определения произведений растворимости и ионных произведений малорастворимых солей и комплексных соединений. Патент РФ №2240555//20.11.2004. Бюл. №32] [1]. Экспериментально-расчетный способ с использованием предельной степени протекания реакции достигается путем синхронного уменьшения концентрации титранта и определяемого компонента. При исчезновении скачка потенциала рассчитывают молярную концентрацию компонента, образующего малорастворимое соединение в точке стехиометричности, далее равновесную концентрацию определяемого вещества и растворимость малорастворимого соединения, а затем произведение растворимости или ионное произведение растворимости.

К недостаткам аналога относится длительная стадия проведения эксперимента и невозможность определения констант равновесия ($K_{равн}$) для растворимых соединений и малорастворимых соединений при $r_{ПР} > 8,00$ (при такой величине $r_{ПР}$ степень протекания реакции меньше предельной).

Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование в присутствии "посредника" (прототип) [В.В.Величко, В.И.Супрунович, Ю.И.Усатенко. О прочности тиооксиналятов некоторых металлов // Ж. неорганической химии. 1974. Т.19. №4. С.1004-1008] [2]. В данном случае при титровании смеси "посредник" - Me^{n+} (посредником служит ион одноименный с материалом индикаторного электрода) на потенциометрических кривых фиксируются два скачка. Первый из них соответствует полному связыванию "посредника", второй - Me^{n+} . Участок кривой между первым и вторым скачками, характеризующий частичное связывание иона металла в виде малорастворимого осадка или растворимого комплексного соединения, использовали для расчета его ионного произведения (ИП) или констант устойчивости растворимых комплексных соединений (β). Для различных точек этого участка по уравнению Нернста находят равновесную концентрацию ионов "посредника", далее из выражения - ионное произведение = ["посредник"] [лиганд] рассчитывают равновесную концентрацию лиганда, определяют концентрацию несвязанного (свободного) металла при заданной концентрации лиганда и вычисляют ИП или β определяемого компонента. Основным недостатком прототипа является невозможность титрования с двумя скачками смеси двух определяемых компонентов в связи с большой растворимостью солей и внутрикомплексных соединений свидетеля.

Общими признаками прототипа и заявляемого способа определения констант равновесия является использование индивидуального потенциометрического титрования.

Сущность изобретения.

Способ определения констант равновесия реакций малорастворимых солей градиентом титрования заключается в том, что в процессе индивидуального потенциометрического титрования изменяют объем приливаемого титранта и достигают предельной степени протекания реакции при постоянной концентрации

определяемого компонента и титранта до исчезновения скачка потенциала, затем рассчитывают градиент титрования (grad), предельную степень протекания реакции ($\text{СП}_{\text{пред}}$), далее молярную растворимость малорастворимого соединения (S), а затем константу равновесия образующегося соединения ($K_{\text{равн}}$), учитывая

5 стехиометрические коэффициенты m , n .
 Осуществляется предлагаемый способ путем применения индивидуальных потенциометрических титрований с использованием предельной степени протекания реакции ($\text{СП}_{\text{пред}}$) [1] и градиента титрования (grad). Градиент титрования - количество

$$\text{grad} = \frac{n \cdot M_{\text{T}} \cdot V_{\text{пр.т}} \cdot 100\%}{m \cdot M_{\text{опр}} \cdot V_{\text{опр}}}, \quad (1)$$

15 где $V_{\text{пр.т}}$, $V_{\text{опр}}$ - соответственно, объемы приливаемого титранта и определяемого компонента; M_{T} , $M_{\text{опр}}$ - соответственно, молярные концентрации титранта и определяемого компонента; m , n - стехиометрические коэффициенты. Степень протекания индивидуальной реакции напрямую зависит от градиента титрования (grad), который в свою очередь оказывает влияние на величину скачка

20 потенциала и погрешность определения $K_{\text{равн}}$.
 Взаимосвязь градиента титрования и предельной степени протекания реакции выражается следующими уравнениями [Chebotarev V.K., Kraev Y.K., Voronkina I.V. and others. Prognostication criterion of potential and practical use of analytical reagents in

25 titrimetria of individual substances // Talanta. 1998. №47. P.1043-1051] [3]:

$$\text{СП}_{\text{пред}} = 100 - \text{grad} \left[100 - (92,096 + 10,130 \cdot f - 3,426 \cdot f^2) \right] \quad (f = 1,1 \dots 1,5), \quad (2)$$

$$\text{СП}_{\text{пред}} = 100 - \text{grad} \left[100 - (100,0 - 0,629/f) \right] \quad (f = 1,5 \dots 2,5), \quad (3)$$

$$\text{СП}_{\text{пред}} = 100 - \text{grad} \left[100 - (99,930 - 0,414/f) \right] \quad (f = 2,5 \dots 11,0), \quad (4)$$

30 где $\text{СП}_{\text{пред}}$ - предельная степень протекания реакции; f - коэффициент разбавления; grad - градиент титрования.

С увеличением градиента уменьшается предельная степень протекания реакции, и возможности титрования расширяются. Экспериментально доказано, что при $\text{grad} =$

35 $0,1 \dots 10,0\%$ $\text{СП}_{\text{пред}}$ изменяется от 99,97 до 97,10%.
 Реализация предлагаемого способа расчета $K_{\text{равн}}$ [произведение растворимости (ПР), константа ионизации (ИП)] может быть представлена в виде определенной модели:

40 1. Принимают концентрацию растворов реагента и иона металла 0,1000 моль/л, $V_{\text{x}} = V_{\text{R}} = 10,00$ мл, коэффициент разбавления принимают равным 2,0. Условия титрования стандартные: $p = 1$ атм; $t = (25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

2. Проводят расчет кривых потенциометрического титрования соединений с известными величинами констант равновесия по уравнению Нернста на примере

45 реакций осаждения: $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$ ($\text{ПР} = 1,78 \cdot 10^{-10}$)



В зависимости от величины скачка потенциала симбатно уменьшают концентрации реагента и иона металла до концентрации, при которой скачок еще фиксируется.

50 3. Концентрация реагента и иона металла остается постоянной, а градиент титрования уменьшается до исчезновения скачка титрования, что соответствует предельной степени протекания реакции.

Градиент титрования вычисляют по уравнению:

$$\text{grad} = \frac{n \cdot M_T \cdot V_{\text{пр.т}} \cdot 100\%}{m \cdot M_{\text{опр}} \cdot V_{\text{опр}}}, \quad (1)$$

коэффициент разбавления рассчитывают по уравнению:

$$f = \frac{(V_{\text{пр.т}} + V_{\text{опр.}} + V_{\text{H}_2\text{O}})}{V_{\text{опр.}}}. \quad (5)$$

4. Проводят расчет константы равновесия по схеме:

а) рассчитывают $СП_{\text{пред}}$ по одному из уравнений 2, 3, 4;

б) рассчитывают молярную растворимость (или равновесную концентрацию (моль/л)) в т.с. по уравнению:

$$S_{M_{\text{т.р.т}}} = \frac{(100 - СП_{\text{пред}}) \cdot M_{\text{опр.}} \cdot V_{\text{опр.}}}{(mV_{\text{опр.}} + nV_{\text{т}}) \cdot 100}, \quad (6)$$

учитывая стехиометрические коэффициенты m и n ;

в) проводят расчет константы равновесия:

$$PP_{\text{MR}} = S^2 \text{ (для бинарного соединения)}, \quad (7)$$

где PP - произведение растворимости; S - растворимость малорастворимого соединения, моль/л.

Для реакций осаждения на примере хлорида серебра $AgCl$ (п.2 теоретической схемы расчета) по рассчитанным кривым титрования, степеням протекания реакции, представленным в табл.1, проведен расчет grad , $S_{\text{т.с.}}$ и PP $((1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-10})$. Данные таблицы свидетельствуют о том, что рассчитанное значение PP_{AgCl} близко к справочным данным $1,78 \cdot 10^{-10}$ [Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия. 1989. - С.70] [4]; $1,8 \cdot 10^{-10}$ [Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: Справ, изд./ Под ред. А.А.Потехина и А.И.Ефимова. 3-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия. 1991. - С.287] [5]; $1,1 \cdot 10^{-10}$ [Краткий справочник химика / Сост. В.И.Перельман. - М. - Л.: Химия. 1964. - С.62-63] [6].

Манипулируя шагом градиента, добиваются того, что рассчитанные значения PP отличаются между собой в десятых и даже сотых долях коэффициента перед степенным множителем в PP_{AgCl} (табл.2).

Показано, что, если шаг градиента титрования (Δgrad) равен 0,1 - 0,03, определение ведется с изменением доверительного интервала во второй значащей цифре (например, $PP_{AgCl} = ((1,8 \pm 0, n) \cdot 10^{-10})$). При Δgrad с шагом $< 0,03$ - в третьей значащей цифре (например, $PP_{AgCl} = ((1,81 \pm 0,0n) \cdot 10^{-10})$). Это позволяет определить значение $K_{\text{равн}}$ с меньшей погрешностью. Статистическую обработку результатов проводят по трем или пяти значениям $K_{\text{равн}}$.

Согласно теоретической схеме расчета $K_{\text{равн}}$ устанавливают шаг градиента титрования (Δgrad) и возможную погрешность определения $K_{\text{равн}}$, рассчитывают пороговые молярные концентрации иона металла и реагента, а также оценивают правильность предлагаемого способа определения констант равновесия реакций малорастворимых солей путем сравнения, рассчитанных $K_{\text{равн}}$ с табличными данными [4 - 6]. Предлагаемый способ определения констант равновесия реакций малорастворимых солей апробируют на примере потенциометрического титрования указанных выше систем: хлорид- и иодат-ионов азотнокислым серебром. Для фиксации т.с. используют метод потенциометрического титрования как наиболее удобный по техническому исполнению. При этом применяют установку для

титрования рН-метрмилливольтметр любого типа. Индикаторным электродом служит электрод из серебра в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения. Перемешивание анализируемого раствора осуществляют электромагнитной мешалкой из комплекта прибора.

5 Титрования проводят при постоянной концентрации реагента и определяемого иона. Изменяя градиент титрования, добиваются исчезновения скачка потенциала, что соответствует предельной степени протекания реакции. Далее выполняют расчет градиента титрования (grad) до предельной степени протекания (СП_{пред}) до молярной растворимости малорастворимого соединения (S) до константы равновесия образующегося соединения (K_{равн}). Титрование проводят в стандартных условиях: p=1 атм; t=(25±0,1)°C. Постоянную ионную силу раствора поддерживают 0,1 М KNO₃.

10 Рассмотрим пример расчета ПР хлорида серебра по данным экспериментального потенциометрического титрования (табл.3).

15 1. Рассчитывают grad по уравнению (1):

$$\text{grad}_1 = \frac{0,12 \cdot 100\%}{3,0} = 4,00\%$$

20
$$\text{grad}_2 = \frac{0,11 \cdot 100\%}{3,0} = 3,67\%$$

$$\text{grad}_3 = \frac{0,10 \cdot 100\%}{3,0} = 3,33\%$$

25
$$\text{grad}_4 = \frac{0,09 \cdot 100\%}{3,0} = 3,00\%$$

$$\text{grad}_5 = \frac{0,08 \cdot 100\%}{3,0} = 2,67\%$$

2. Вычисляют f по уравнению (5):

30
$$f = \frac{3,0 + 3,0 + 0,0}{3,0} = 2,0$$

3. Рассчитывают СП_{пред} по уравнению (4), так как f=1,5...2,5

$$\text{СП}_{\text{пред}} = 100 - 4,0(100 - (1000 - 0,629 / 2,0)) = 98,742$$

$$\text{СП}_{\text{пред}} = 100 - 3,67(100 - (1000 - 0,629 / 2,0)) = 98,847$$

35
$$\text{СП}_{\text{пред}} = 100 - 3,33(100 - (1000 - 0,629 / 2,0)) = 98,953$$

$$\text{СП}_{\text{пред}} = 100 - 3,0(100 - (1000 - 0,629 / 2,0)) = 99,056$$

$$\text{СП}_{\text{пред}} = 100 - 2,67(100 - (1000 - 0,629 / 2,0)) = 99,160$$

4. По предельной степени протекания реакции выполняют расчет растворимости хлорида серебра по уравнению (6):

40
$$S_1 = \frac{(100 - 98,742) \cdot 2,550 \cdot 10^{-3} \cdot 3,0}{(3,0 + 3,0) \cdot 100} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$S_2 = \frac{(100 - 98,847) \cdot 2,550 \cdot 10^{-3} \cdot 3,0}{(3,0 + 3,0) \cdot 100} = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

45
$$S_3 = \frac{(100 - 98,953) \cdot 2,550 \cdot 10^{-3} \cdot 3,0}{(3,0 + 3,0) \cdot 100} = 1,33 \cdot 10^{-5}$$

$$S_4 = \frac{(100 - 99,056) \cdot 2,550 \cdot 10^{-3} \cdot 3,0}{(3,0 + 3,0) \cdot 100} = 1,2 \cdot 10^{-5}$$

50
$$S_5 = \frac{(100 - 99,160) \cdot 2,550 \cdot 10^{-3} \cdot 3,0}{(3,0 + 3,0) \cdot 100} = 1,1 \cdot 10^{-5}$$

5. Вычисляют ПР:

$$PR_{AgCl} = S^2$$

$$PR_1 = (1,6 \cdot 10^{-5})^2 = 2,6 \cdot 10^{-10}$$

$$PR_2 = (1,5 \cdot 10^{-5})^2 = 2,2 \cdot 10^{-10}$$

$$5 \quad PR_3 = (1,33 \cdot 10^{-5})^2 = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$PR_4 = (1,2 \cdot 10^{-5})^2 = 1,4 \cdot 10^{-10}$$

$$PR_5 = (1,1 \cdot 10^{-5})^2 = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

После статистической обработки получают следующий результат:

$$10 \quad (1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ (табл.3).}$$

Данные таблицы свидетельствуют о том, что рассчитанные на основе экспериментальных данных значения PR_{AgCl} в области исчезновения скачка потенциала близки и сравнимы со справочными данными. Экспериментально найденная величина $PR_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$; справочные данные: $1,78 \cdot 10^{-10}$ [4]; $1,8 \cdot 10^{-10}$ [5]; $1,1 \cdot 10^{-10}$ [6].

Используя этот алгоритм, можно теоретически рассчитать, а затем экспериментально определить PR достаточно растворимых солей, не титрующихся в стандартных условиях, таких как $AgIO_3$. Теоретический расчет показывает, что скачок титрования при определении ионов Ag^+ ионами IO_3^- начинает проявляться при $grad = 2,52$ ($C_{AgNO_3} = C_{KIO_3} = 0,05530$ М), дальнейшее уменьшение градиента титрования приводит к размазыванию скачка ($grad = 2,50$) и достижению предельного состояния. По данным табл.4 проведен расчет $PR_{AgIO_3} \left((2,99 \pm 0,07) \cdot 10^{-8} \right)$. Полученные данные

свидетельствуют о том, что рассчитанное значение PR_{AgIO_3} близко к справочным величинам: $3,0 \cdot 10^{-8}$ [5, 6]; $3,17 \cdot 10^{-8}$ [Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. - Мн.: Современная школа. 2005. - С.410-411] [7].

Манипулируя шагом градиента, добиваются того, что рассчитанные значения PR отличаются между собой в десятых и сотых долях коэффициента перед степенным множителем в PR_{AgIO_3} (табл.5), что позволяет определять значения PR с различной погрешностью.

В табл.6 приведены экспериментальные данные по потенциометрическим кривым титрования ионов Ag^+ ионами IO_3^- . Данные таблицы свидетельствуют об исчезновении скачка потенциалов при $grad = 2,4$, что близко к теоретически рассчитанному значению. По полученным данным проведен расчет $grad$, $S_{т.с.}$ и PR_{AgIO_3} с статистической обработкой данных $((2,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-8})$. Экспериментально найденное значение PR_{AgIO_3} в области исчезновения скачка потенциалов близко и сравнимо со справочными величинами: $3,0 \cdot 10^{-8}$ [4, 5]; $3,17 \cdot 10^{-8}$ [7].

Таким образом, предлагаемый способ, отличается сокращением оперативного времени при определении произведений растворимости; регулированием шага погрешности градиентом титрования при определении констант равновесия; возможностью определения констант равновесия титрования с двумя скачками смеси двух определяемых компонентов, в связи с большой растворимостью солей и внутрикислотных соединений свидетеля, а также простотой и экспрессностью.

Таблица 1

Расчетные данные для построения кривых титрования ионов Ag^+ ионами Cl^- с использованием градиента титрования

V _R , мл	C _{AgNO₃} = C _{KCl} 0,012 M V _{ал} =10,00 мл f=2		V _R , мл	grad=0,82% (ΔV=0,082 мл) СП _{пред} =99,742 μ=0,012		V _R , мл	grad=0,80% (ΔV=0,080 мл) СП _{пред} =99,748 μ=0,012		V _R , мл	grad=0,78% (ΔV=0,078 мл) СП _{пред} =99,755 μ=0,012	
	E, мВ	ΔE, мВ		E, мВ	ΔE, мВ		E, мВ	ΔE, мВ		E, мВ	ΔE, мВ
9,75	574		9,795	569		9,7975	568		9,805	567	
9,85	560	14	9,877	555	14	9,8785	555	13	9,883	554	13
9,95	532	28	9,959	527	28	9,9595	526	29	9,961	526	28
10,05	491	41	10,041	496	31	10,0405	497	29	10,039	497	29
10,15	463	28	10,123	468	28	10,1215	469	28	10,117	469	28
10,25	450	13	10,205	455	13	10,2025	456	13	10,195	456	13
			PP=1,90·10 ⁻¹⁰			PP=1,81·10 ⁻¹⁰			PP=1,72·10 ⁻¹⁰		

Статистическая обработка данных по PP_{AgCl}

X _i ·10 ¹⁰	$\bar{X} \cdot 10^{10}$	d _i · 10 ¹⁰ = $\bar{X} - X_i$	S · 10 ¹⁰ = $\sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$	S _r = $\frac{S}{\bar{X}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_s \cdot S}{\sqrt{n}}$
1,72	1,81	9,0·10 ⁻²	0,090	0,0497	(1,8±0,2)·10 ⁻¹⁰
1,81		0,0			
1,90		9,0·10 ⁻²			

где μ - ионная сила раствора; X_i - значение варианты; \bar{X} - среднее значение варианты; n - число вариант; t_s - значение коэффициента Стьюдента; S_r - относительное стандартное отклонение.

Таблица 2

Зависимость доверительного интервала и относительного стандартного отклонения от шага градиента титрования при расчете PP_{AgCl}

	Δgrad=0,05%	Δgrad=0,02%	Δgrad=0,01%
PP (n=5)	(1,8±0,4)·10 ⁻¹⁰	(1,8±0,2)·10 ⁻¹⁰	(1,81±0,09)·10 ⁻¹⁰
S _r	0,2	0,08	0,04
PP (n=3)	(1,8±0,6)·10 ⁻¹⁰	(1,8±0,2)·10 ⁻¹⁰	(1,8±0,1)·10 ⁻¹⁰
S _r	0,1	0,05	0,02

где PP - произведение растворимости; n - число вариант при статистической обработке; S_r - относительное стандартное отклонение.

Таблица 3

Экспериментальные данные потенциометрического титрования ионов Ag⁺ ионами Cl⁻ с использованием градиента титрования

C_{AgNO₃} = C_{KCl} = 0,002700 M, V_{ал}=3,00 мл, f=2, μ=0,0027

V _R , мл	grad=4,0 ΔV=0,12 мл СП _{пред} =98,742		V _R , мл	grad=3,67 ΔV=0,11 мл СП _{пред} =98,847		V _R , мл	grad=3,33 ΔV=0,10 мл СП _{пред} =98,953		V _R , мл	grad=3,0 ΔV=0,09 мл СП _{пред} =99,056		V _R , мл	grad=2,67 ΔV=0,08 мл СП _{пред} =99,160	
	E, мВ	ΔE, мВ		E, мВ	ΔE, мВ		E, мВ	ΔE, мВ		E, мВ	ΔE, мВ		E, мВ	ΔE, мВ
2,70	476		2,725	475		2,75	474		2,775	471		2,80	468	
2,82	463	13	2,835	462	13	2,85	461	13	2,865	456	15	2,88	450	18
2,94	437	26	2,945	436	26	2,95	436	25	2,955	434	22	2,96	431	19
3,06	408	29	3,055	410	26	3,05	411	25	3,045	412	22	3,04	413	18
3,18	383	25	3,165	385	25	3,15	387	24	3,135	390	22	3,12	394	19
3,30	371	12	3,275	373	12	3,25	375	12	3,225	376	14	3,20	376	18
PP=2,6·10 ⁻¹⁰			PP=2,2·10 ⁻¹⁰			PP=1,8·10 ⁻¹⁰			PP=1,4·10 ⁻¹⁰			PP=1,2·10 ⁻¹⁰		

Статистическая обработка данных по PP_{AgCl}

$X_i \cdot 10^{10}$	$\bar{X} \cdot 10^{10}$	$d_i \cdot 10^{10} = \bar{X} - X_i $	$S \cdot 10^{10} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$	$S_r = \frac{S}{\bar{X}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_s \cdot S}{\sqrt{n}}$
1,2	1,84	$6,4 \cdot 10^{-1}$	0,4	0,2	$(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$
1,4		$4,4 \cdot 10^{-1}$			
1,8		$4,0 \cdot 10^{-2}$			
2,2		$3,6 \cdot 10^{-2}$			
2,6		$7,6 \cdot 10^{-1}$			

10

Таблица 4

Расчетные данные для построения кривых титрования ионов Ag^+ ионами IO_3^- с использованием градиента титрования

$C_{AgNO_3} = C_{KIO_3} = 0,05530 M, V_{ал}=5,00 \text{ мл}, f=2, \mu=0,0553$

$V_R, \text{ мл}$	grad=2,52 $\Delta V=0,126 \text{ мл}$ СП _{пред} =99,207	$V_R, \text{ мл}$	grad=2,50 $\Delta V=0,125 \text{ мл}$ СП _{пред} =99,214	$V_R, \text{ мл}$	grad=2,48 $\Delta V=0,124 \text{ мл}$ СП _{пред} =99,220	$V_R, \text{ мл}$	grad=2,46 $\Delta V=0,123 \text{ мл}$ СП _{пред} =99,226	$V_R, \text{ мл}$	grad=2,44 $\Delta V=0,122 \text{ мл}$ СП _{пред} =99,233
	E, мВ $\Delta E, \text{ мВ}$								
4,685	631	4,6875	631	4,690	631	4,6925	631	4,695	630
4,811	618 13	4,8125	618 13	4,814	618 13	4,8155	617 14	4,817	617 13
4,937	590 28	4,9375	589 29	4,938	589 29	4,9385	589 28	4,939	589 28
5,063	560 30	5,0625	560 29	5,062	560 29	5,0615	560 29	5,061	561 28
5,189	532 28	5,1875	532 28	5,186	532 28	5,1845	532 28	5,183	533 28
5,315	519 13	5,3125	519 13	5,310	519 13	5,3075	520 12	5,305	520 13
	ПР=3,10 $\cdot 10^{-8}$		ПР=3,05 $\cdot 10^{-8}$		ПР=2,97 $\cdot 10^{-8}$		ПР=2,95 $\cdot 10^{-8}$		ПР=2,90 $\cdot 10^{-8}$

15

20

25

Статистическая обработка данных по ПР $AgIO_3$

$X_i \cdot 10^8$	$\bar{X} \cdot 10^8$	$d_i \cdot 10^8 = \bar{X} - X_i $	$S \cdot 10^8 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$	$S_r = \frac{S}{\bar{X}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_s \cdot S}{\sqrt{n}}$
2,90	2,99	$9,0 \cdot 10^{-2}$	0,06	0,02	$(2,99 \pm 0,07) \cdot 10^{-8}$
2,95		$4,0 \cdot 10^{-2}$			
2,97		$2,0 \cdot 10^{-2}$			
3,05		$6,0 \cdot 10^{-2}$			
3,10		$1,1 \cdot 10^{-2}$			

30

35

40

Таблица 5

Зависимость доверительного интервала и относительного стандартного отклонения от шага градиента титрования при расчете ПР $AgIO_3$

	$\Delta grad=0,10\%$	$\Delta grad=0,04\%$	$\Delta grad=0,02\%$
ПР (n=5)	$(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	$(2,99 \pm 0,07) \cdot 10^{-8}$
S_r	0,1	0,05	0,02
ПР (n=3)	$(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$
S_r	0,08	0,02	0,02

45

50

Таблица 6

Экспериментальные данные потенциометрического титрования ионов Ag^+ ионами IO_3^- с использованием градиента титрования

$C_{AgNO_3} = C_{KIO_3} = 0,05530 M, V_{ал}=5,00 \text{ мл}, f=2, \mu=0,0553$

$V_R, \text{ мл}$	grad=2,8 $\Delta V=0,14 \text{ мл}$ СП _{пред} =99,119	$V_R, \text{ мл}$	grad=2,6 ($\Delta V=0,13 \text{ мл}$) СП _{пред} =99,182	$V_R, \text{ мл}$	grad=2,4 $\Delta V=0,12 \text{ мл}$ СП _{пред} =99,245	$V_R, \text{ мл}$	grad=2,2 $\Delta V=0,11 \text{ мл}$ СП _{пред} =99,308	$V_R, \text{ мл}$	grad=2,0 $\Delta V=0,10 \text{ мл}$ СП _{пред} =99,371
-------------------	---	-------------------	---	-------------------	---	-------------------	---	-------------------	---

	E, мВ	ΔE, мВ		E, мВ	ΔE, мВ		E, мВ	ΔE, мВ		E, мВ	ΔE, мВ		E, мВ	ΔE, мВ
	4,65	560		4,675	559		4,70	558		4,725	556		4,75	554
	4,79	552	8	4,805	551	8	4,82	550	8	4,835	546	10	4,85	542
	4,93	534	18	4,935	533	18	4,94	532	18	4,945	530	16	4,95	528
5	5,07	514	20	5,065	514	19	5,06	514	18	5,055	514	16	5,05	515
	5,21	497	17	5,195	497	17	5,18	497	17	5,165	499	15	5,15	501
	5,35	490	7	5,325	490	7	5,31	490	7	5,275	489	10	5,25	488
	PP=3,8·10 ⁻⁸			PP=3,3·10 ⁻⁸			PP=2,8·10 ⁻⁸			PP=2,4·10 ⁻⁸			PP=2,0·10 ⁻⁸	

10 Статистическая обработка данных по ПР_{AgIO₃}

$x_i \cdot 10^8$	$\bar{X} \cdot 10^8$	$d_i \cdot 10^8 = \bar{X} - X_i $	$S \cdot 10^8 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$	$S_r = \frac{S}{\bar{X}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_s \cdot S}{\sqrt{n}}$
2,0	2,86	8,6·10 ⁻¹	0,7	0,2	(2,9±0,7)·10 ⁻⁸
2,4		4,6·10 ⁻¹			
2,8		6,0·10 ⁻²			
3,3		4,4·10 ⁻¹			
3,8		9,4·10 ⁻¹			

20 Формула изобретения

Способ определения констант равновесия реакций малорастворимых солей градиентом титрования, включающий потенциометрическое титрование, отличающийся тем, что в процессе индивидуального титрования изменяют объем приливаемого титранта и достигают предельной степени протекания реакции при постоянной концентрации титранта и определяемого компонента до исчезновения скачка потенциала, рассчитывают градиент титрования по формуле

30
$$\text{grad} = \frac{n \cdot M_{\text{т}} \cdot V_{\text{пр.т}} \cdot 100\%}{m \cdot M_{\text{опр.}} \cdot V_{\text{опр.}}},$$

где $V_{\text{пр.т}}$, $V_{\text{опр.}}$ - соответственно объемы приливаемого титранта и определяемого компонента, $M_{\text{т}}$, $M_{\text{опр.}}$ - соответственно молярные концентрации титранта и определяемого компонента, определяют предельную степень протекания реакции с учетом градиента титрования, на основании которой рассчитывают молярную растворимость малорастворимой соли в точке стехиометричности, после чего определяют константу равновесия с учетом стехиометрических коэффициентов m , n .