*Титрование многоосновных (полипротонных) кислот.* Основное различие в расчётах кривой титрования одно- и многоосновных кислот связано со ступенчатой диссоциацией многоосновных кислот и, как следствие, с возможным существованием двух или более скачков титрования. Кривая титрования многоосновной кислоты до первой точки эквивалентности рассчитывается по тем же соотношениям, которые использовали для расчёта кривой титрования одноосновной кислоты, учитывая диссоциацию многоосновной кислоты только по первой ступени. Возможность титрования кислоты с заданной точностью по первой точке эквивалентности зависит от соотношения ступенчатых констант диссоциации кислоты.

Например, для кислоты Н2А можно вывести такое соотношение:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (4.9) |

Отношение (4.9) показывает, что титрование многоосновной кислоты по первой ступени с погрешностью не, большей одного процента, возможно, если вторая константа диссоциации будет на 4 порядка меньше, чем первая.

Например, у фосфорной кислоты р*К*1 = 2,12; р*К*2 = 7,21 и р*К*3 = 12,38. Вторая константа диссоциации отличается от первой примерно на 5 порядков, следовательно, погрешность титрования фосфорной кислоты по первой ступени будет меньше 1%, но больше чем 0, 1%. У щавелевой кислоты р*К*1 = = 1,25, р*К*2 = 4,27, поэтому погрешность титрования щавелевой кислоты по первой ступени будет превышать 1%.

На рис. 4.4 приведена рассчитанная кривая титрования 100,0 мл 0,1 М Н3РО4 0,1 М раствором NaOH. Как показывает этот рисунок, кривая титрования имеет два чётко выраженных скачка титрования. В области кривой титрования, соответствующей третьему скачку, последнего не наблюдается, так как константа диссоциации фосфорной кислоты по третьей ступени очень мала (4,2 . 10-13). Первый скачок соответствует достижению первой точки эквивалентности, когда кислота оттитровывается по первой ступени, второй скачок характеризует конец титрования кислоты по второй ступени. При необходимости оттитровать фосфорную кислоту по третьей ступени диссоциации в раствор вводят CaCl2, в результате чего образуется малорастворимый Са3(РО4)2:

|  |
| --- |
| 2Н3РО4 + 3Са2+ = Са3(РО4)2↓ + Н+, |

а выделившийся Н+ тируют обычным методом.

|  |
| --- |
|  |
| **Рис. 4.4.** Кривая титрования 100,0 мл 0,1М Н3РО4 0,1М раствором NaOH |

Интервалы перехода метилового оранжевого и фенолфталеина, нанесённые на рис. 4.4, показывают, что метиловый оранжевый изменяет свой цвет в области первой точки эквивалентности, а фенолфталеин – в области второй. Таким образом, фосфорную кислоту можно оттитровать как одноосновную, если в качестве индикатора взять метиловый оранжевый, и как двух основную, если использовать фенолфталеин.