

Кислотно-основное титрование

- Основы метода нейтрализации
- Кривые титрования
- Кислотно-основные индикаторы

Пискунова Марина Сергеевна
заведующий кафедрой общей химии ФГБОУ ВО
«ПИМУ» Минздрава России, к.х.н., доцент

Метод кислотно-основного титрования. Метод нейтрализации



В основе лежит реакция переноса **протона**

Реакции к.-о. протекают **быстро** и **стехиометрично**.



ацидиметрия

растворы сильных
кислот
любые растворы,
имеющие щелочную
среду

титрант
определяемые
вещества

алкалиметрия

растворы
щелочей
любые растворы,
имеющие кислую
среду

Объектами в методе нейтрализации являются растворы **любых** кислот, оснований и гидролизующихся солей.

Для обнаружения т.э. применяют **визуальные** способы (кислотно-основные индикаторы) или **инструментальные** (физико-химические методы).



Рабочие растворы кислот **устойчивы** при хранении.

Рабочие растворы щелочей **тоже устойчивы**, но их хранят в **парафинированной** посуде, изолированной от воздействия воздуха.

Точную концентрацию титрантов устанавливают в процессе титрования.
(стандартизация титранта)

Для стандартизации кислот чаще всего применяют **буру** ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) или **соду** (Na_2CO_3).



Для стандартизации щелочей чаще используют **щавелевую кислоту** ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или **янтарную кислоту** ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$).





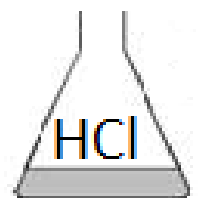
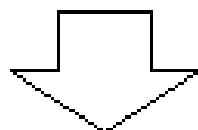
Кривые титрования несут в себе значительную информацию о процессах, протекающих при титровании, позволяют решить вопросы применимости метода и подборе подходящего индикатора.

ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ



1. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

NaOH
0,1 н.



100 мл
0,1 н.

до начала тт-я

$$pH = -\lg [H^+]$$

до т.э.

в системе остается сильная кислота

$$pH = -\lg [H^+]_{ост}$$

$$[H^+]_{ост} = \frac{n(H^+)_{исх} - n(H^+)_{прореаг}}{V_{исх} + V_T}$$

$$[H^+]_{ост} = \frac{C(H^+) \cdot V(H^+)_{исх} - C(OH^-) \cdot V_T(OH^-)}{V_{исх} + V_T}$$

V_T – объём
добавленного
титранта, мл

в т.э.

негидролизующаяся соль

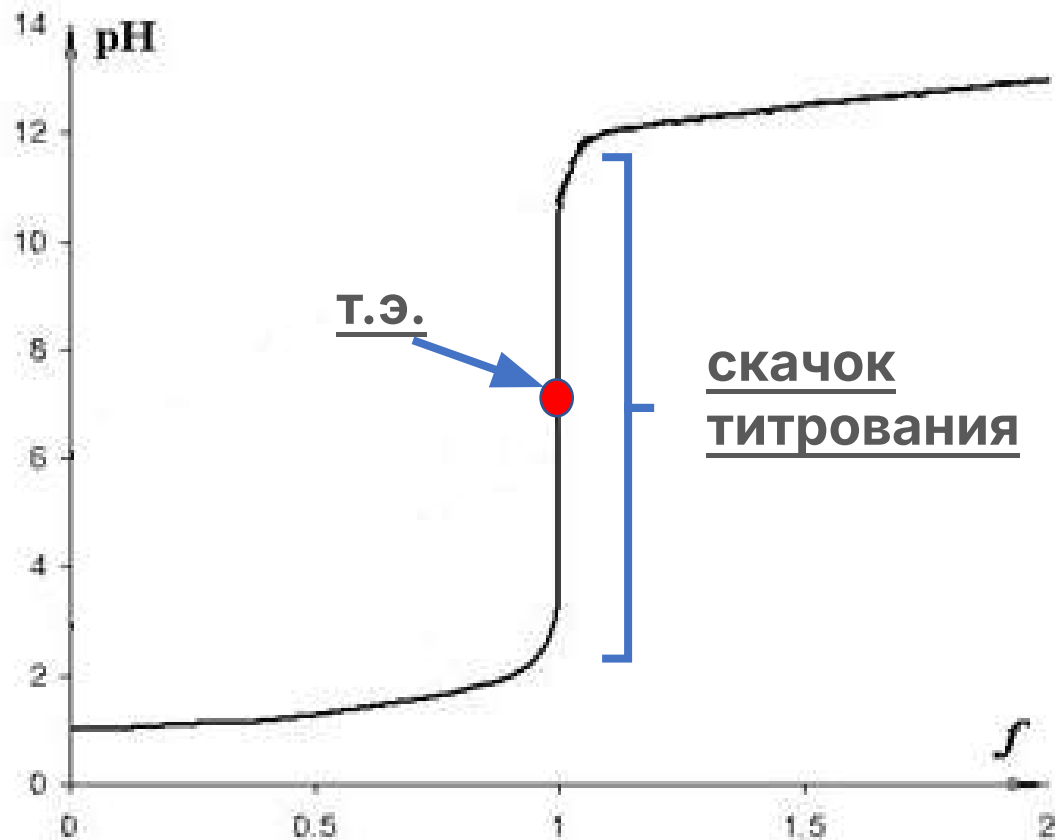
$$n(H^+)_{исх} = n(OH^-)_{доб}$$

$$pH = 7$$

после т.э. в системе присутствует избыток щелочи



$$[\text{OH}^-]_{\text{изб}} = \frac{n(\text{OH}^-)_{\text{доб}} - n(\text{OH}^-)_{\text{прореаг}}}{V_{\text{исх}} + V_{\text{т}}}$$



$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg [\text{OH}^-]_{\text{изб}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{изб}} = \frac{C(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)_{\text{доб}} - C(\text{H}^+) \cdot V(\text{H}^+)_{\text{исх}}}{V_{\text{исх}} + V_{\text{т}}}$$

Кривая титрования будет иметь вид **s-образной** восходящей кривой.

Резкое изменение pH раствора на кривой титрования вблизи т.э. называется **скачком титрования**.

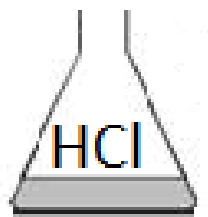
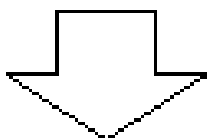
Т.Э. лежит **по середине** скачка титрования.

Без учета разбавления расчеты упрощаются. Тогда для титрования сильной кислоты сильным основанием:



NaOH

0,1 н.



HCl

100 мл

0,1 н.

до начала тт-я

$$\boxed{\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]}$$

до т.э.

в системе остается сильная кислота

$$\boxed{[\text{H}^+]_{\text{ост}} = C_0 \cdot (1 - f)}$$

$$\boxed{\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]_{\text{ост}}}$$

$$C_0 = C_{\text{исх}} \text{ (к-ты)}$$

f – степень оттитровки

в т.э.

негидролизующаяся соль

$$\text{pH} = 7$$

после т.э.

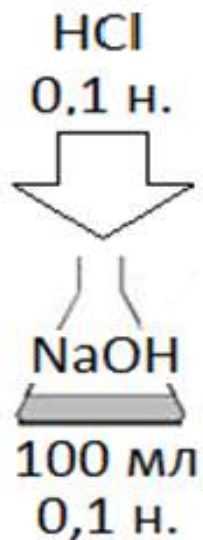
в системе присутствует избыток щелочи

$$\boxed{\text{pH} = 14 + \lg [\text{OH}^-]_{\text{изб}}}$$

$$\boxed{[\text{OH}^-]_{\text{изб}} = C_0 \cdot (f - 1)}$$

Аналогично можно представить расчеты без учета разбавления и для других вариантов титрования.

2. Кривая титрования сильного основания сильной кислотой



до начала тт-я

в системе присутствует щелочь

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg [OH^-]_{исх}$$

до т.э.

в системе остается сильное основание

$$[OH^-]_{ост} = \frac{n(OH^-)_{исх} - n(OH^-)_{прореаг}}{V_{исх} + V_T}$$

$$[OH^-]_{ост} = \frac{C(OH^-) \cdot V(OH^-)_{исх} - C(H^+) \cdot V_T(H^+)_{доб}}{V_{исх} + V_T}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg [OH^-]_{ост}$$

в т.э.

негидролизующаяся соль

$$n(H^+)_{доб} = n(OH^-)_{исх}$$

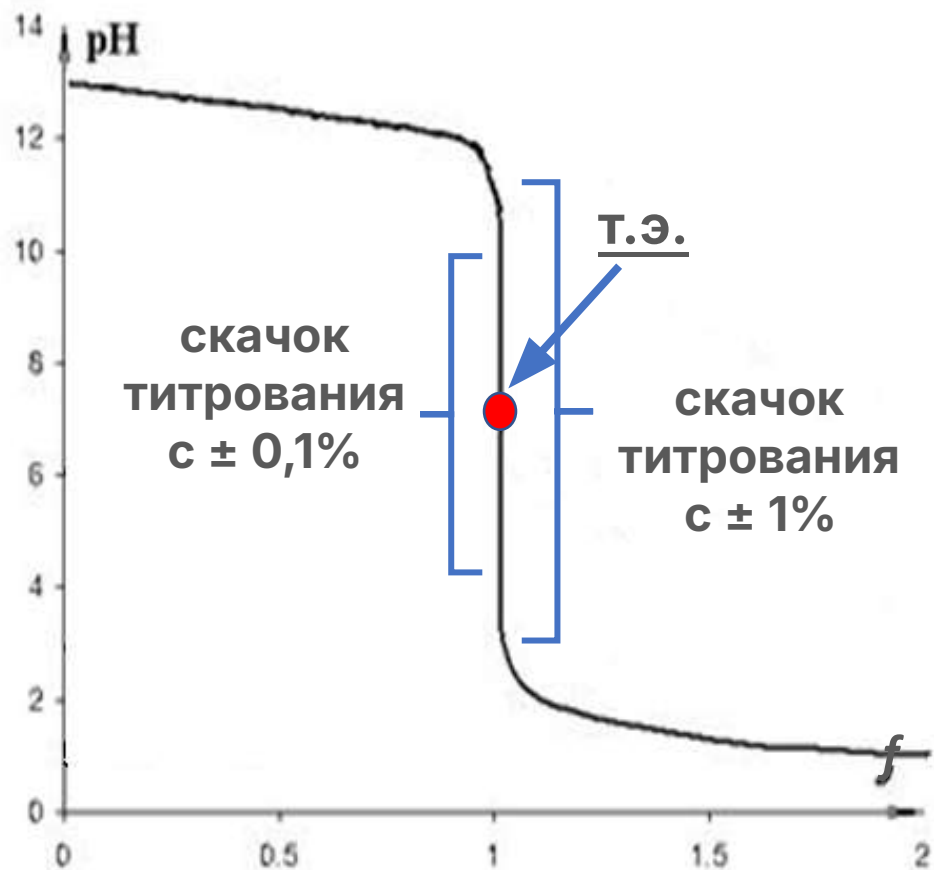
$$pH = 7$$

после т.э.

в системе присутствует избыток кислоты

$$pH = -\lg [H^+]_{изб}$$

$$[H^+]_{изб} = \frac{C(H^+) \cdot V(H^+)_{доб} - C(OH^-) \cdot V(OH^-)_{исх}}{V_{исх} + V_T}$$



Кривая титрования в этом случае будет иметь вид **s-образной нисходящей кривой**.

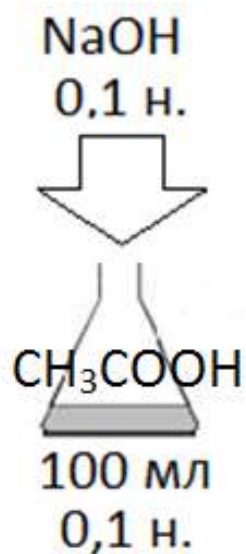
Т.Э. вновь лежит **по середине** скачка титрования.

Чем выше требования к точности титрования, тем **уже** скачок.

С точностью до 0,1% можно титровать только кислоты или основания с **$K_{\text{дисс}} \geq 10^{-7}$** .

На величину скачка титрования влияют **все факторы, от которых зависит pH**:
Это константа диссоциации титруемого вещества, его концентрация, концентрация титранта, температура, ионная сила.

3. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием



до начала тт-я

$$pH = \frac{1}{2} \cdot pK_a - \frac{1}{2} \cdot \lg C_a$$

до т.э.



буферная система

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{соли}}{C_a} = pK_a + \lg \frac{n_{соли}}{n_a}$$

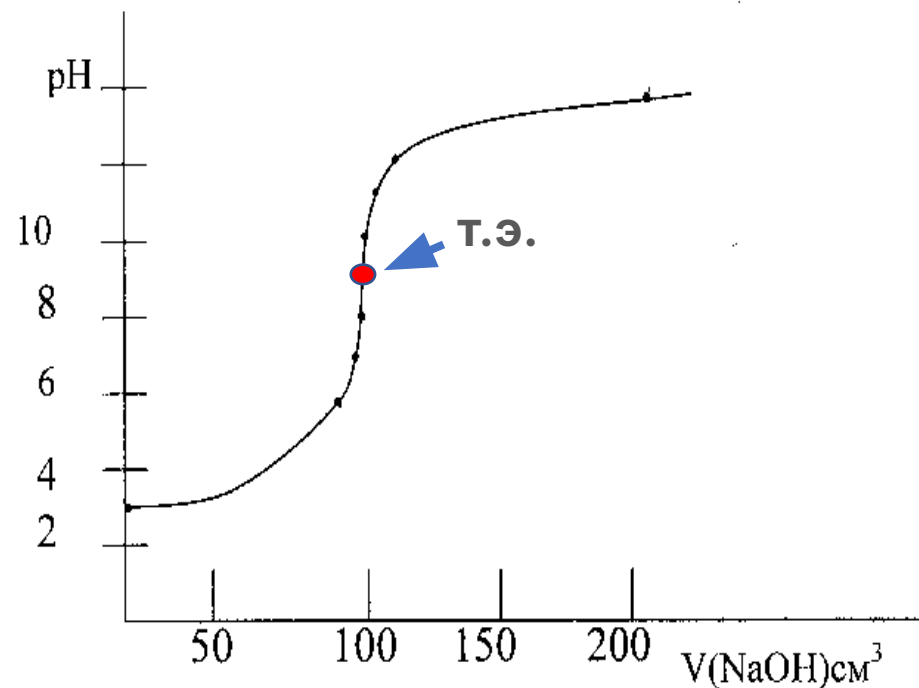
в т.э. CH₃COONa - соль, гидролизующаяся по аниону

$$n(CH_3COOH)_{исх} = n(OH^-)_{доб} = n(CH_3COONa)_{обр}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$$

после т.э. - избыток щелочи

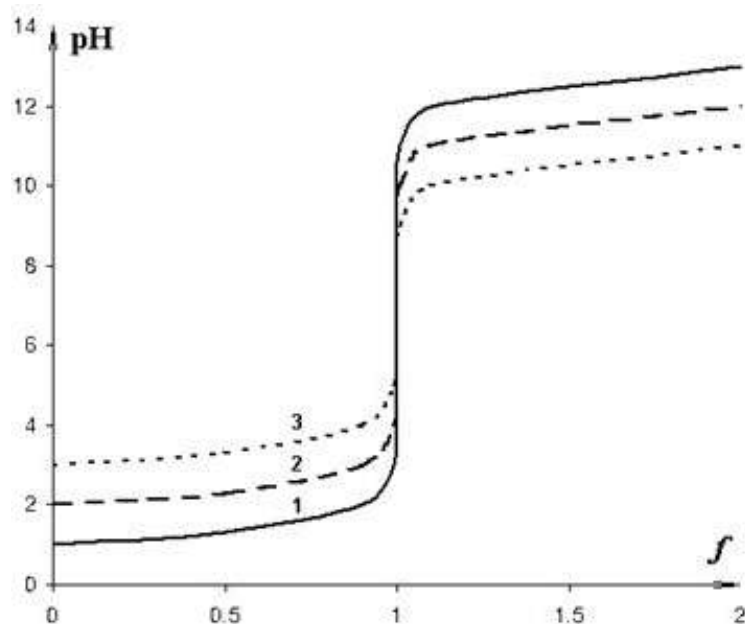
$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg [OH^-]_{изб}$$



Кривая титрования будет иметь вид **S-образной** восходящей кривой.

Скачок титрования **уменьшается**.

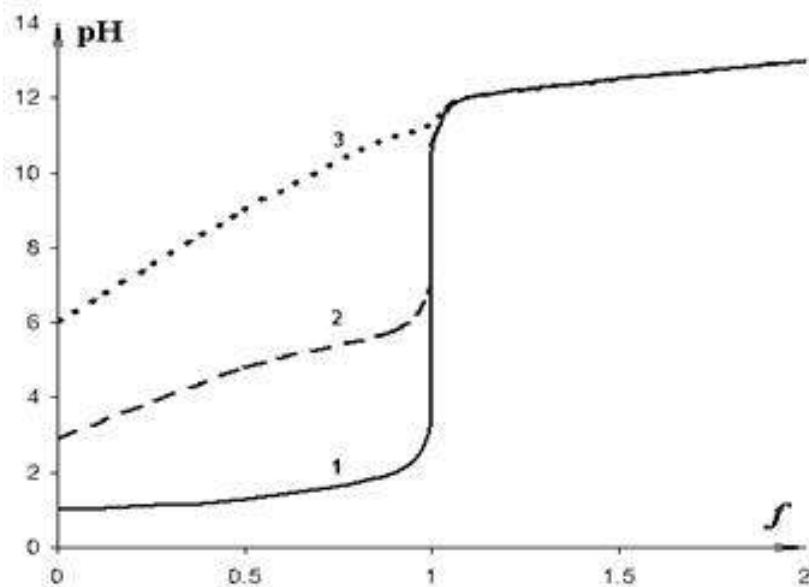
Т.э. смещается в **щелочную** область.



Скачок титрования уменьшается с уменьшением **концентрации реагентов**.

1. 0,1 н. р-р сильной кислоты
2. 0,01 н. р-р сильной кислоты
3. 0,001 н. р-р сильной кислоты

Практически невозможно оттитровать **сильные протолиты с $C < 10^{-4}$ М**.



Скачок титрования уменьшается при уменьшении **силы титруемых кислот или оснований**.

1. 0,1 н. р-р соляной кислоты
2. 0,1 н. р-р уксусной кислоты ($pK_a = 4,8$)
3. 0,1 н. р-р синильной кислоты ($pK_a = 9,2$)