

Кислотно-основное титрование

- Правила выбора индикаторов
- Кривые титрования смесей и многоосновных кислот, солей
- Критерий титрования

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



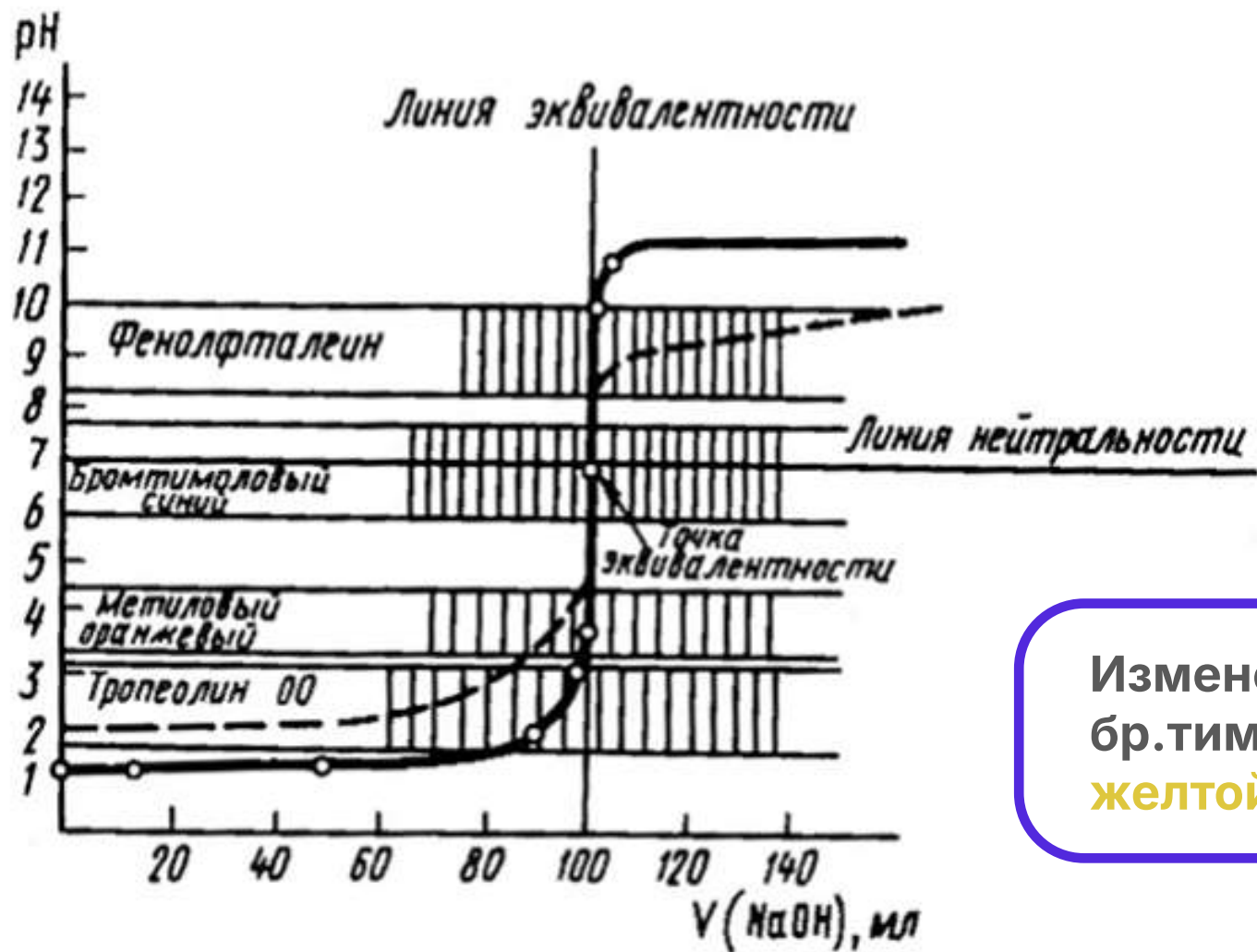
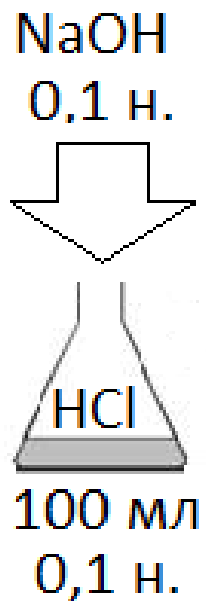
Правила выбора индикаторов:

1. Интервал перехода окраски индикатора должен входить в **скачок титрования**.
2. pT индикатора должен быть **как можно ближе** к ТЭ.
3. Изменение окраски индикатора должно быть от менее интенсивной к более (от бесцветной к **окрашенной**).
4. В момент изменения окраски индикатора система **не должна** обладать буферным действием.

Важнейшие кислотно-основные индикаторы



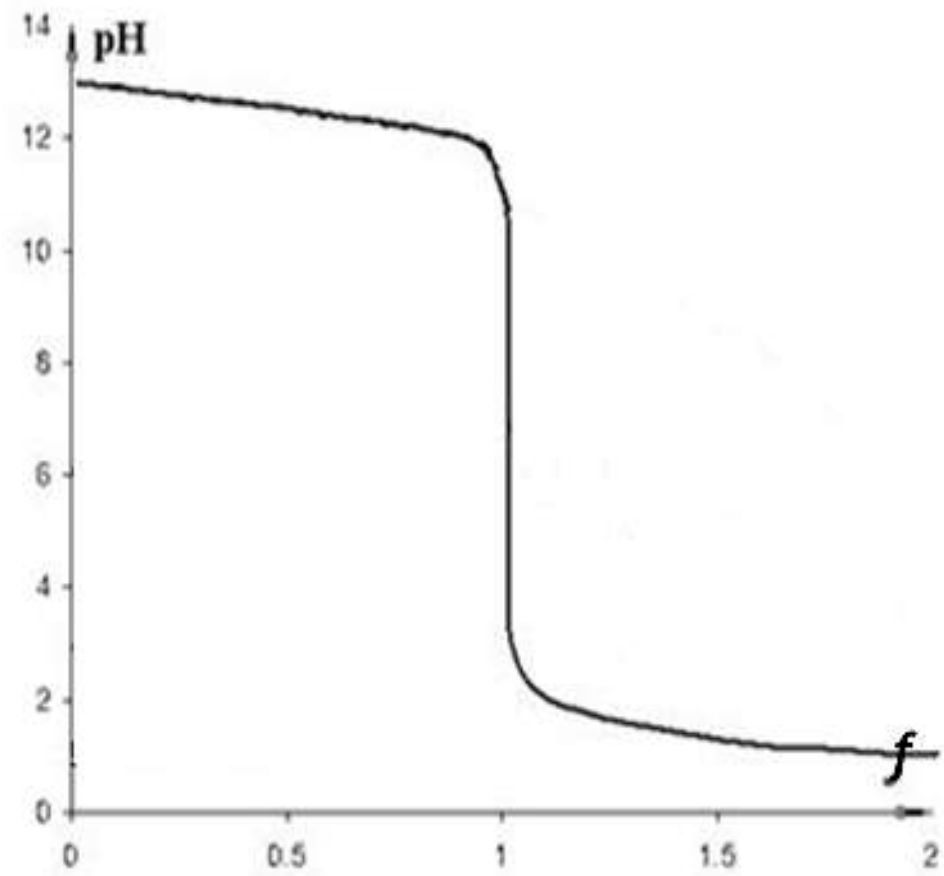
Индикатор	Интервал перехода $\Delta \text{pH}_{\text{Ind}}$	pT	$\text{p}K_a(\text{HInd})$	Изменение окраски
Метиловый оранжевый	3.1 - 4.4	4.0	3.5	Красная - желтая
Бромкрезоловый зеленый	3.8 - 5.4	4.5	4.9	Желтая - синяя
Метиловый красный	4.2 - 6.2	5.5	5.0	Красная - желтая
Бромкрезоловый пурпурный	5.2 - 6.8	6.0	6.4	Желтая - фиолетовая
Бромтимоловый синий	6.0 - 7.6	7.0	7.3	Желтая - синяя
Лакмус	6.0 – 8.0	7.0	-	Красная - синяя
Феноловый красный	6.8 - 8.4	7.5	8.0	Желтая - красная
Тимоловый синий	8.0 - 9.6	8.5	9.2	То же
Фенолфталеин	8.2 - 10.0	9.0	9.5	Бесцветная - красная

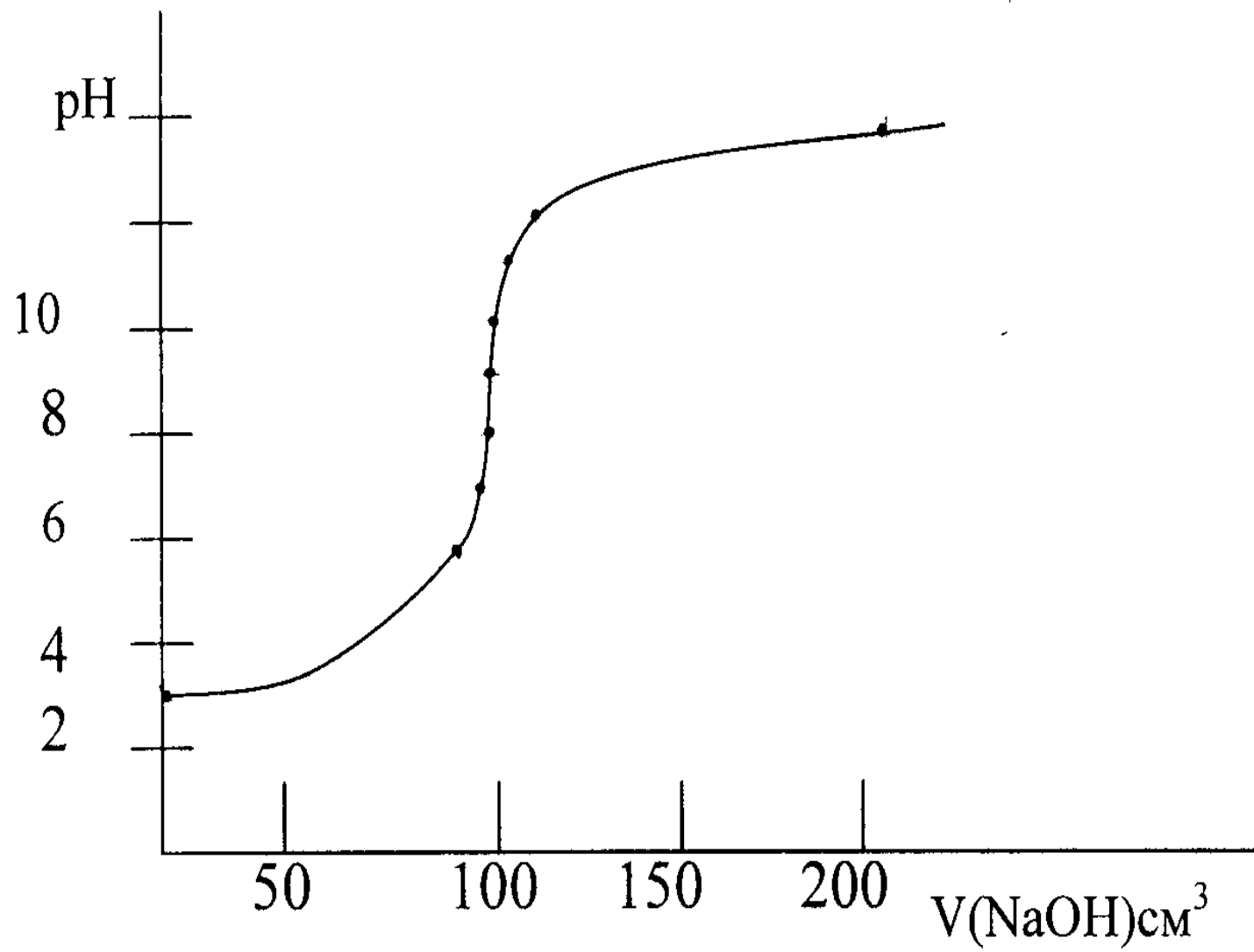


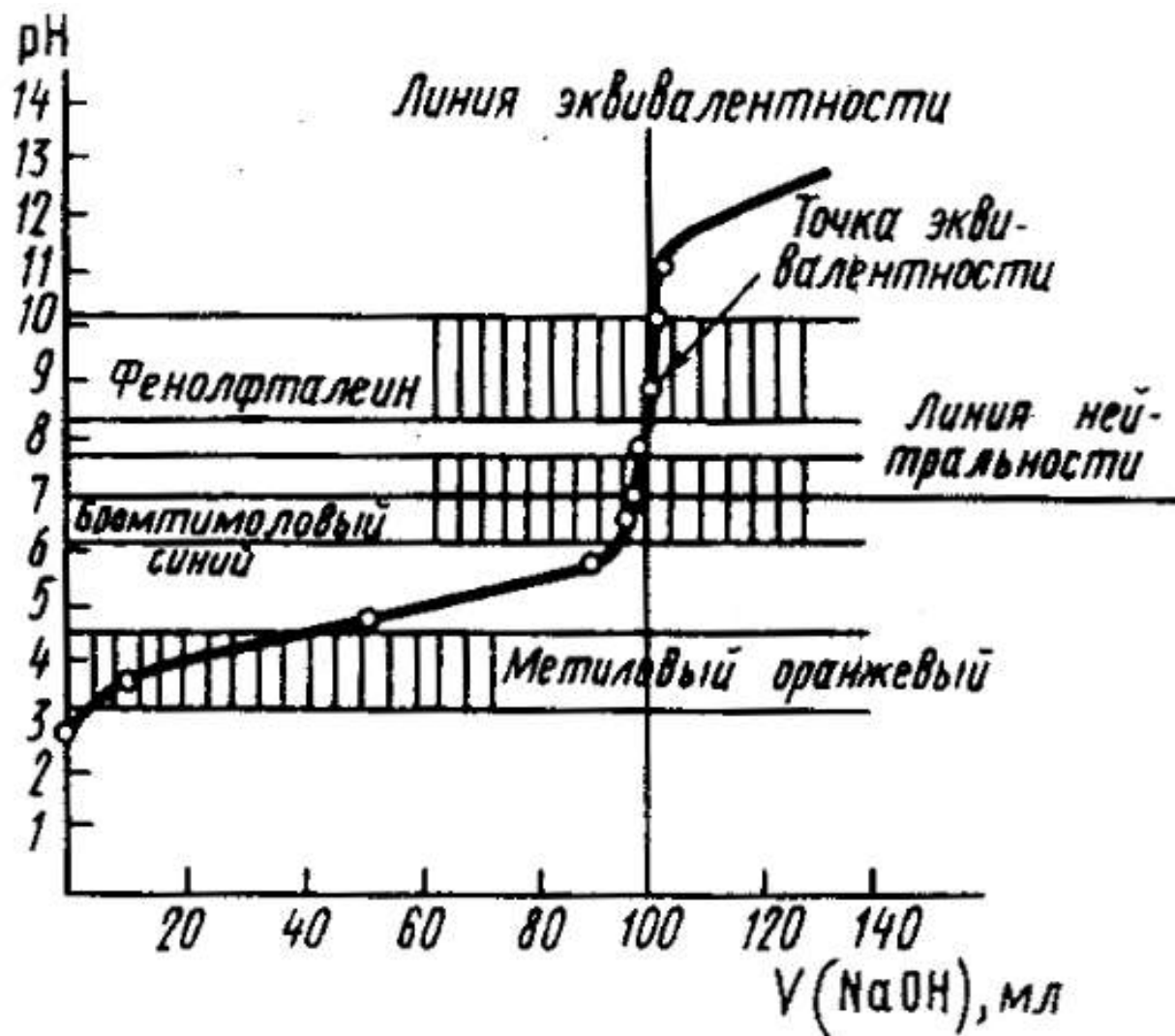
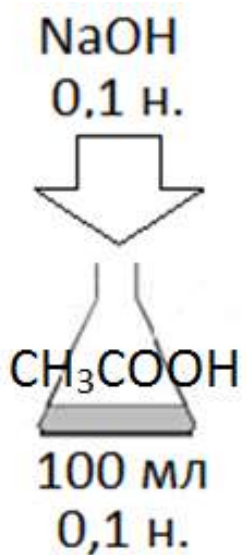
Изменение окраски у бр.тимол. синего с **желтой** на **синюю**.

Т.е. бромтимоловый синий идеально подходит для данного титрования.

При уменьшении концентрации кислоты и основания круг индикаторов **сужается**.



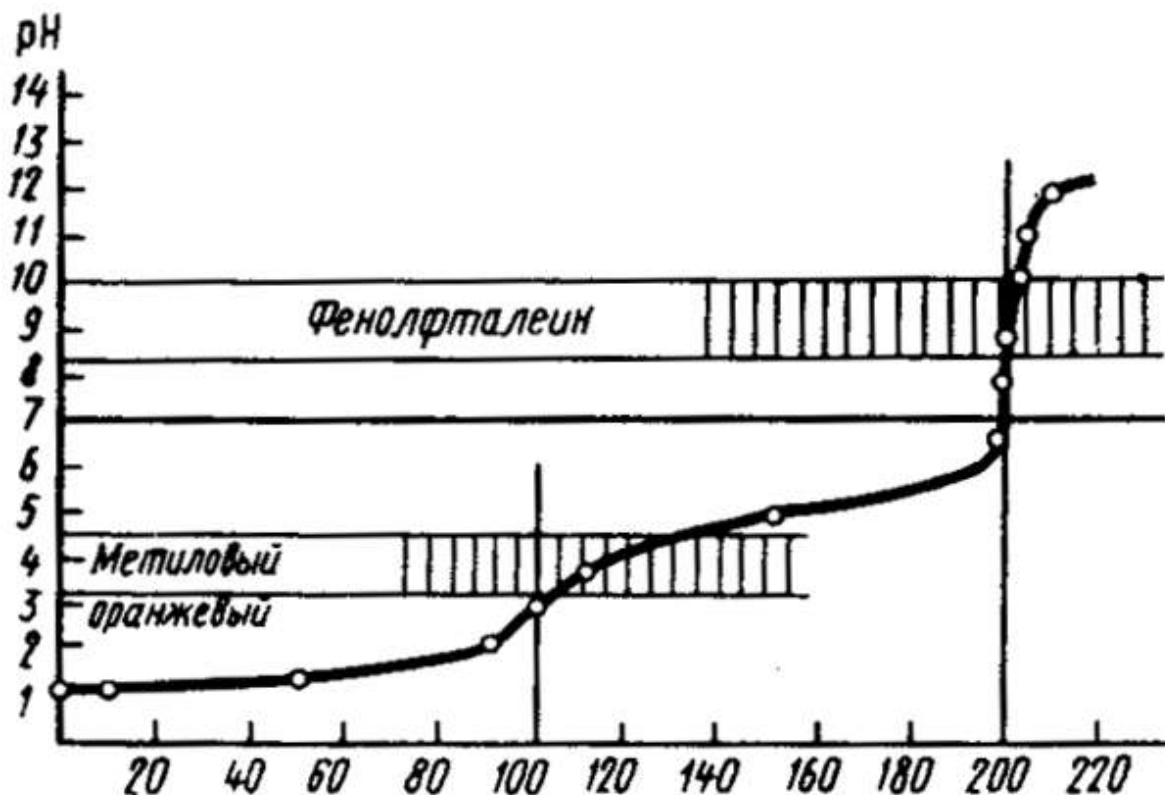




Скачок титрования **уменьшился** по сравнению с титрованием сильной кислоты.
ТЭ сместилась в **щелочную область**.



Кривая титрования смеси кислот (HCl и CH₃COOH) раствором NaOH



Кривая титрования имеет два скачка.

Сильные кислоты подавляют диссоциацию слабых.

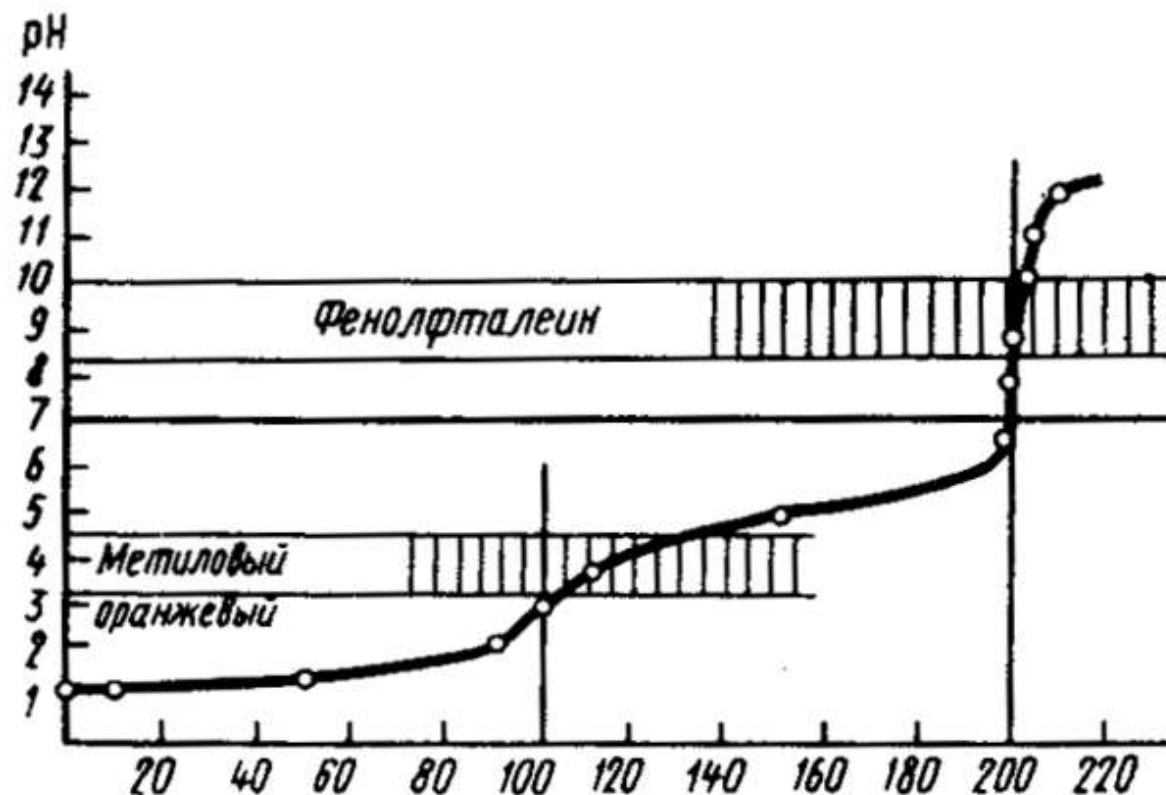


Индикатор – м/о.

$$V_1 (\text{NaOH}) = 100 \text{ мл}$$

$$n (1/1 \text{ HCl}) = n (1/1 \text{ NaOH})$$

Кривая титрования смеси кислот (HCl и CH₃COOH) раствором NaOH



Индикатор – ф/ф.

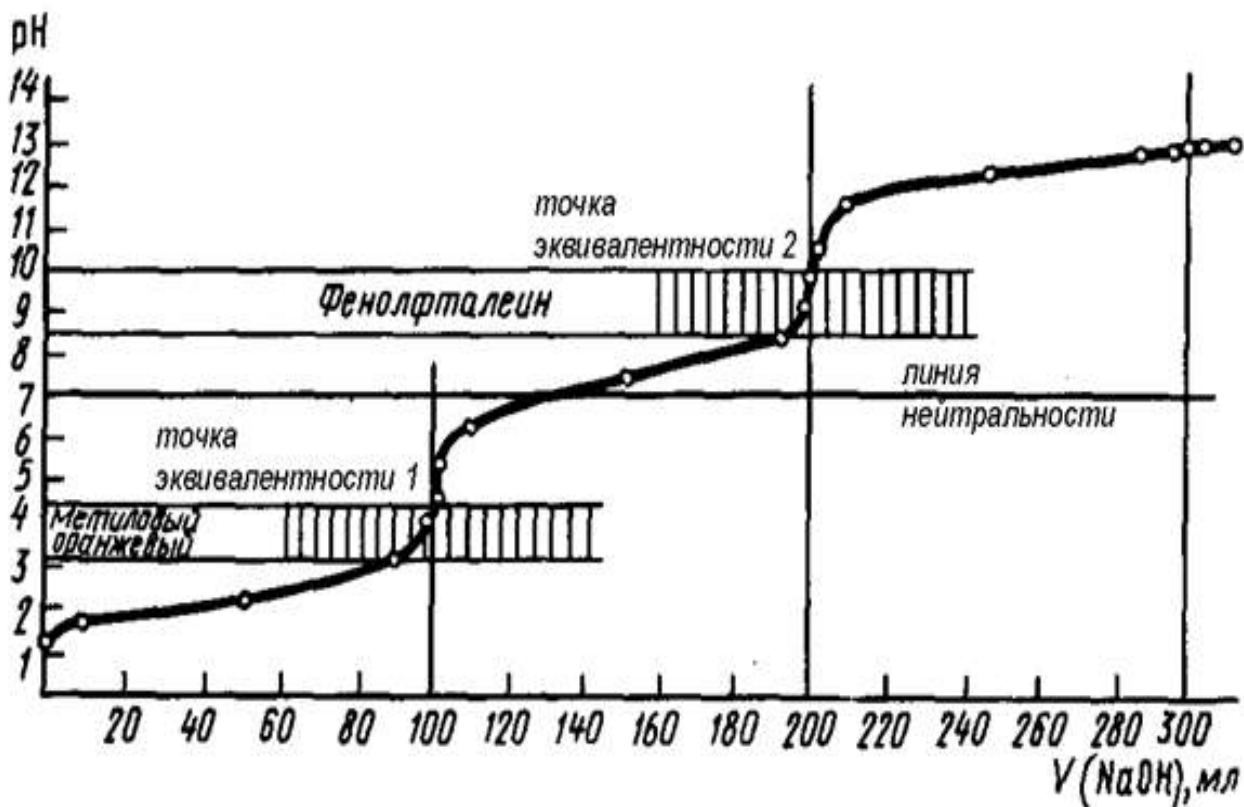
$$n(1/1 \text{ CH}_3\text{COOH}) = n(1/1 \text{ NaOH})$$

$$V_2(\text{NaOH}) = 200 \text{ мл}$$

$$V(\text{NaOH})_{\text{на укс.к.}} = V_2 - V_1 = 200 - 100 = 100 \text{ мл}$$



Кривая титрования ортофосфорной кислоты щелочью



В аналитических расчетах можно использовать первый и второй скачок титрования.

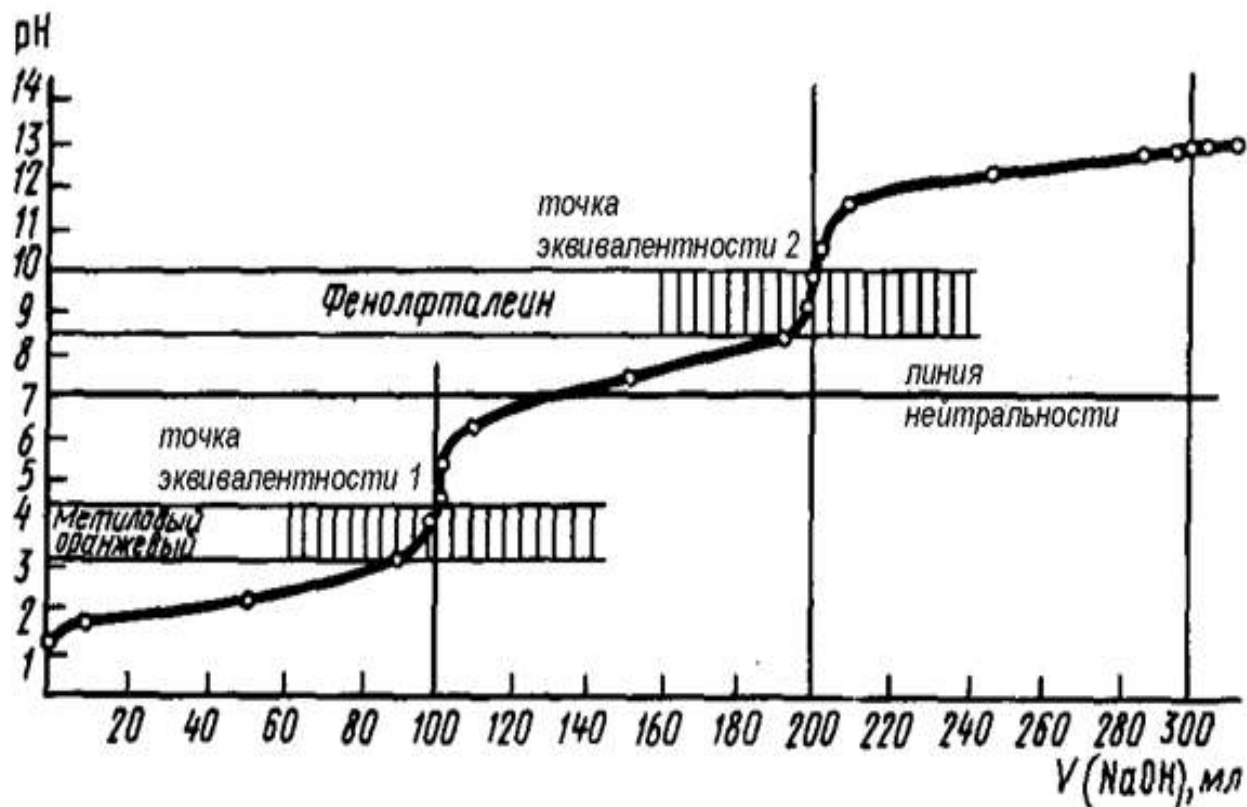
Третий скачок титрования не выражен.



$$\text{pH}_{(\text{в 1 ТЭ})} = \frac{\text{pK}_{\text{a}1} + \text{pK}_{\text{a}2}}{2}$$



Кривая титрования ортофосфорной кислоты щелочью



$$\text{pH}_{(\text{в 2 ТЭ})} = \frac{\text{pK}_{\text{a}2} + \text{pK}_{\text{a}3}}{2}$$



Закон эквивалентов при титровании с м/о:



Закон эквивалентов при титровании с ф/ф:





Для раздельного титрования смеси кислот (оснований) или получения отчетливых скачков на кривой титрования многоосновных кислот (оснований) необходимо, чтобы константы кислотности (основности) различались более, чем на **4 порядка**.

Раздельное титрование смеси сильных кислот (оснований) **невозможно**.

Вообще возможность титрования индивидуальных веществ и последовательность титрования смесей электролитов определяется **константой титрования K_t** .

K_t зависит от **констант диссоциации** и **концентраций определяемых веществ**.

Титрование возможно с теоретической ошибкой **не более 0,1%**, если величина константы титрования K_t подчиняется условию **$K_t \leq 10^{-4}$** .

Если допустима бо́льшая ошибка (до 1%), то **$K_t \leq 10^{-3}$** .



В различных случаях константа титрования принимает следующие выражения:

При титровании
кислот:

$$K_T = \frac{K_w}{K_a \cdot C}$$

При титровании
оснований:

$$K_T = \frac{K_w}{K_b \cdot C}$$

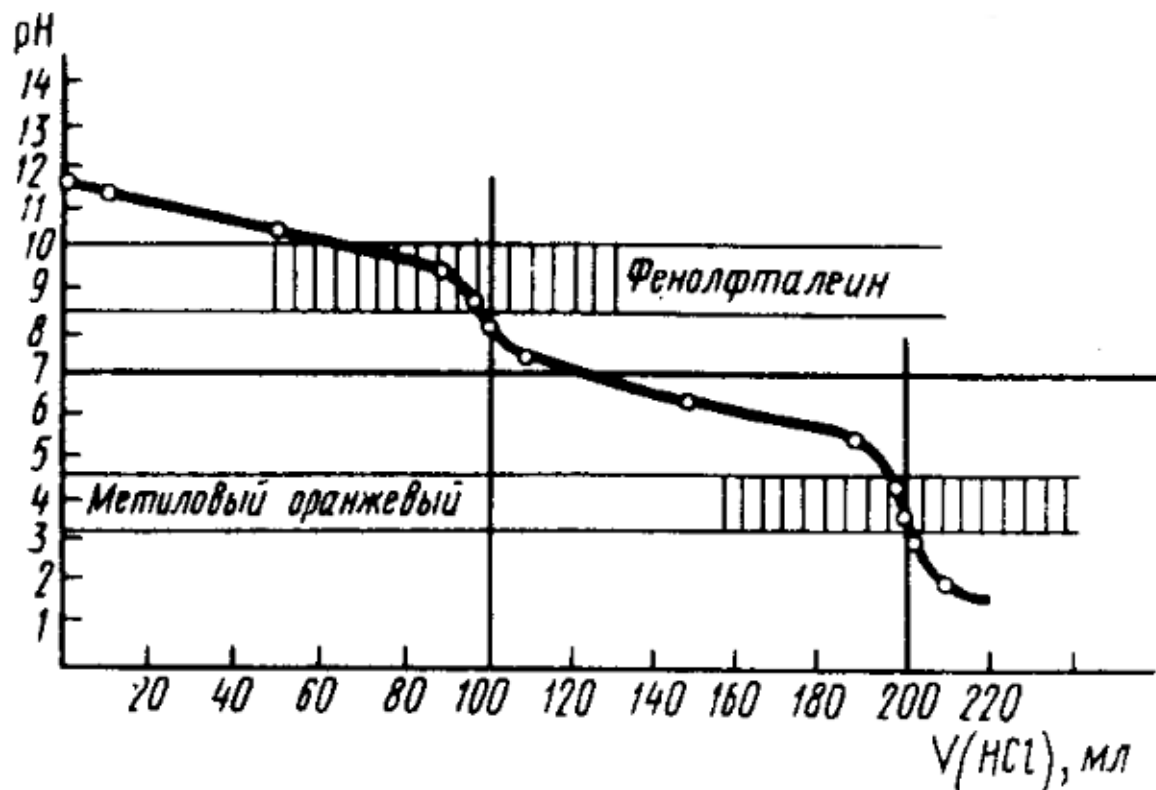
При титровании смеси
сильной (1) и **слабой** (2)
кислот:

$$K_T = \frac{K_{a2} \cdot C_{a2}}{K_{a1} \cdot C_{a1}}$$

При титровании смеси
сильного (1) и **слабого** (2)
оснований:

$$K_T = \frac{K_{b2} \cdot C_{b2}}{K_{b1} \cdot C_{b1}}$$

Кривая титрования карбоната натрия раствором HCl

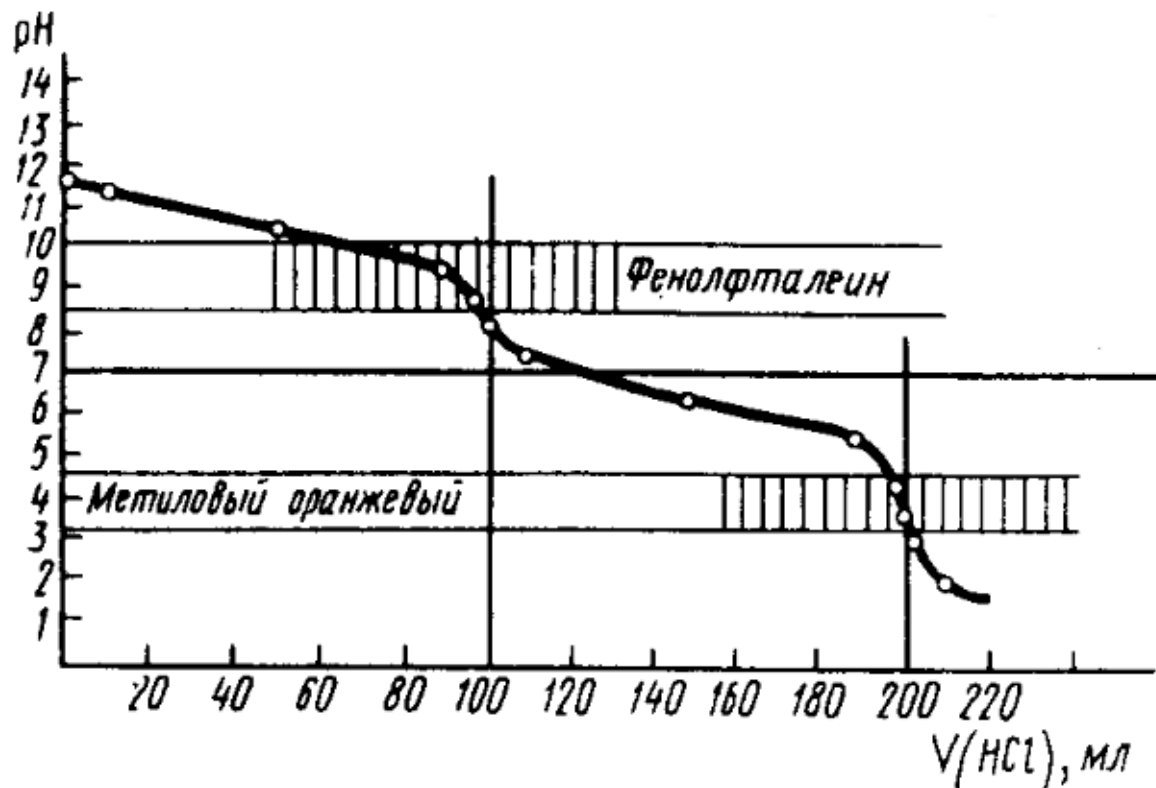


Первый скачок титрования (ф/ф):



$$n(1/1 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = n(1/1 \text{ HCl})$$

Кривая титрования карбоната натрия раствором HCl



Второй скачок титрования (м/о):

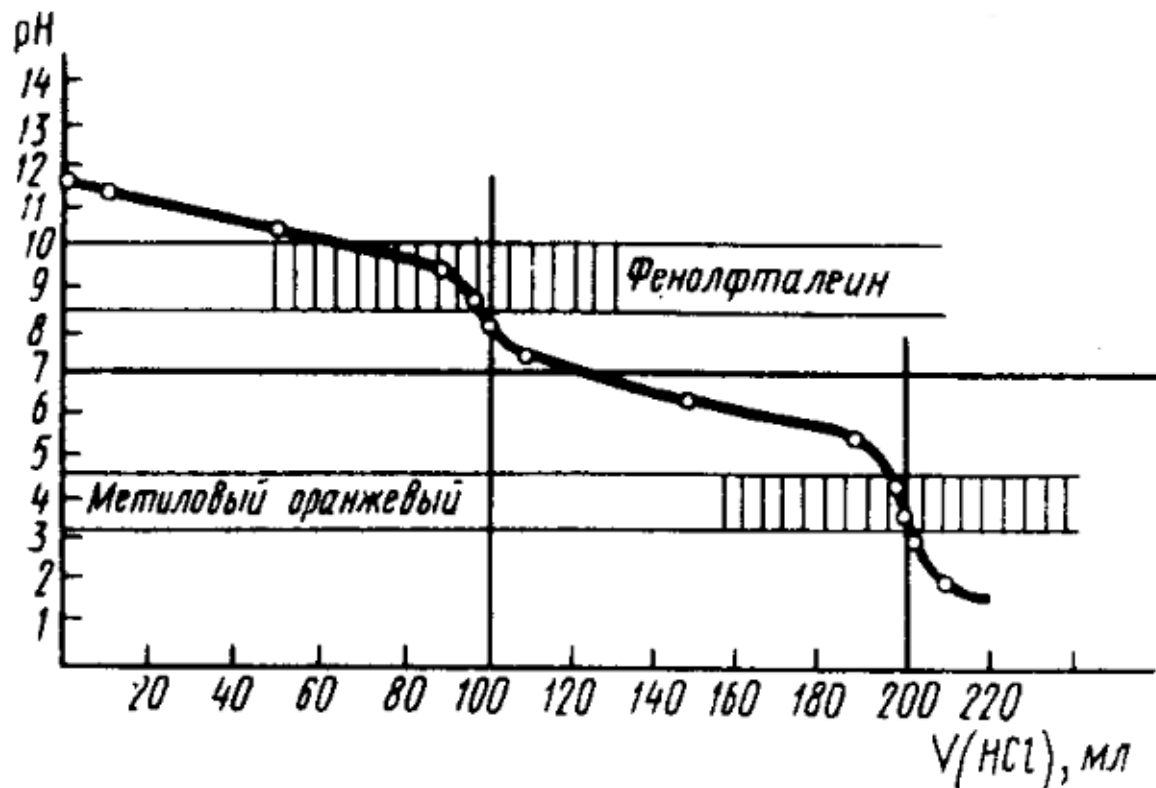


$$n(1/1 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = n(1/1 \text{ HCl})$$

$$V(\text{HCl})_{\text{на 2-й стадии}} = V_2 - V_1 = 100 \text{ мл}$$

$$V_1(\text{HCl}) = 100 \text{ мл} \quad V_2(\text{HCl}) = 200 \text{ мл}$$

Кривая титрования карбоната натрия раствором HCl

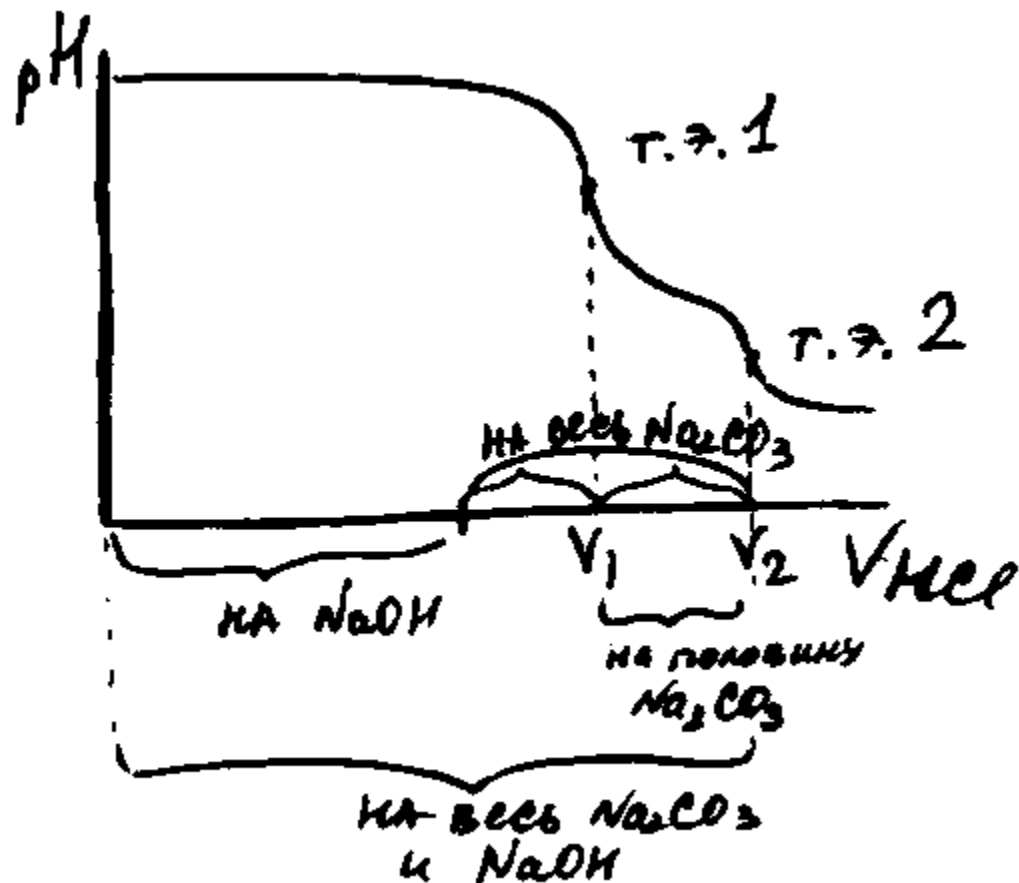


Содержание соли можно найти и по суммарному объему кислоты (м/о):



$$n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = n(1/1 \text{HCl})$$

Кривая титрования смеси карбоната натрия и гидроксида натрия р-ром HCl



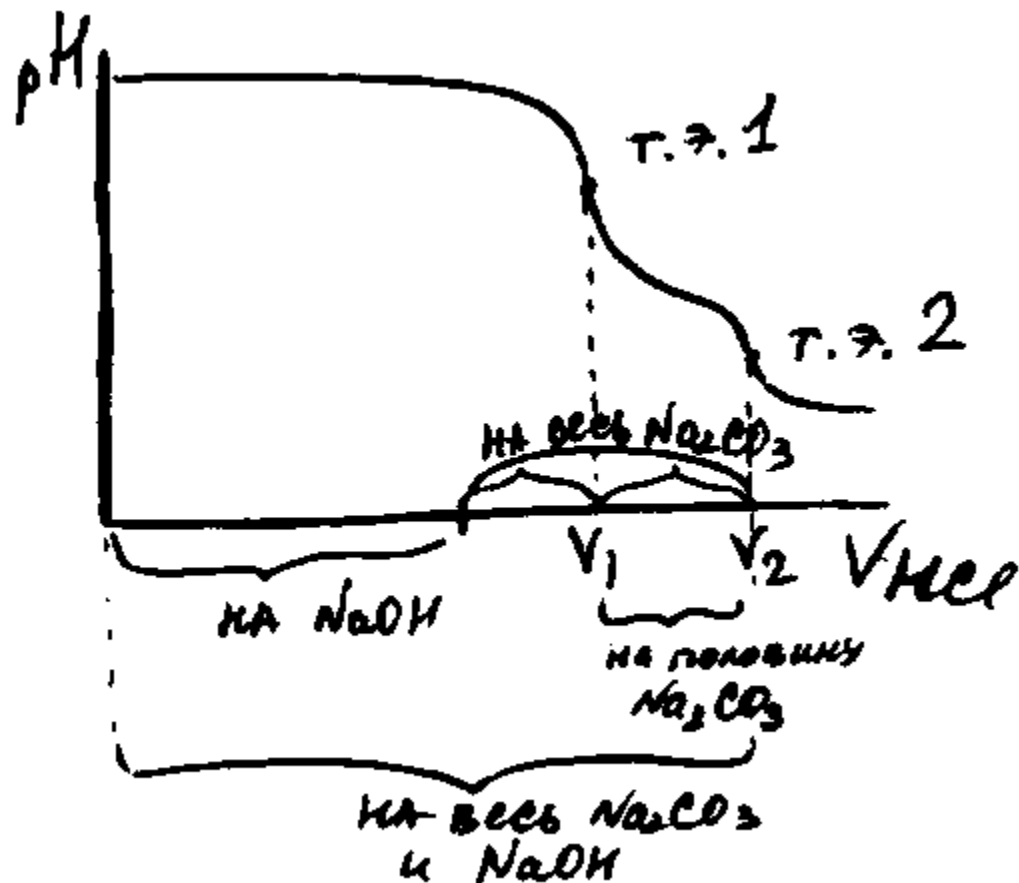
Первый скачок титрования (ф/ф):



$$n(1/1 \text{ NaOH}) = n_{\text{NaOH}}(1/1 \text{ HCl})$$

$$n(1/1 \text{ NaOH}) = C(1/1 \text{ HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{на NaOH}}$$

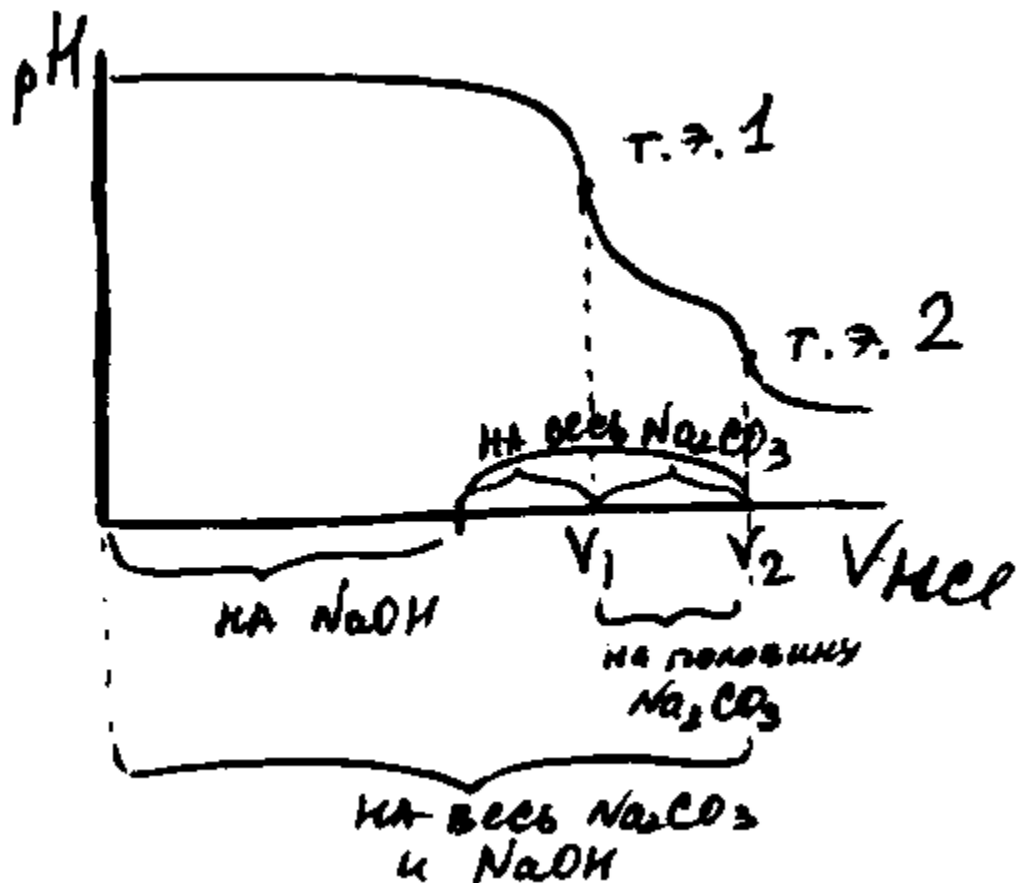
Кривая титрования смеси карбоната натрия и гидроксида натрия р-ром HCl



$$n(1/1 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = n(1/1 \text{ HCl})_{\text{на половину карбоната}}$$

$$n(1/1 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = \\ = C(1/1 \text{ HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{на половину карбоната}}$$

Кривая титрования смеси карбоната натрия и гидроксида натрия р-ром HCl

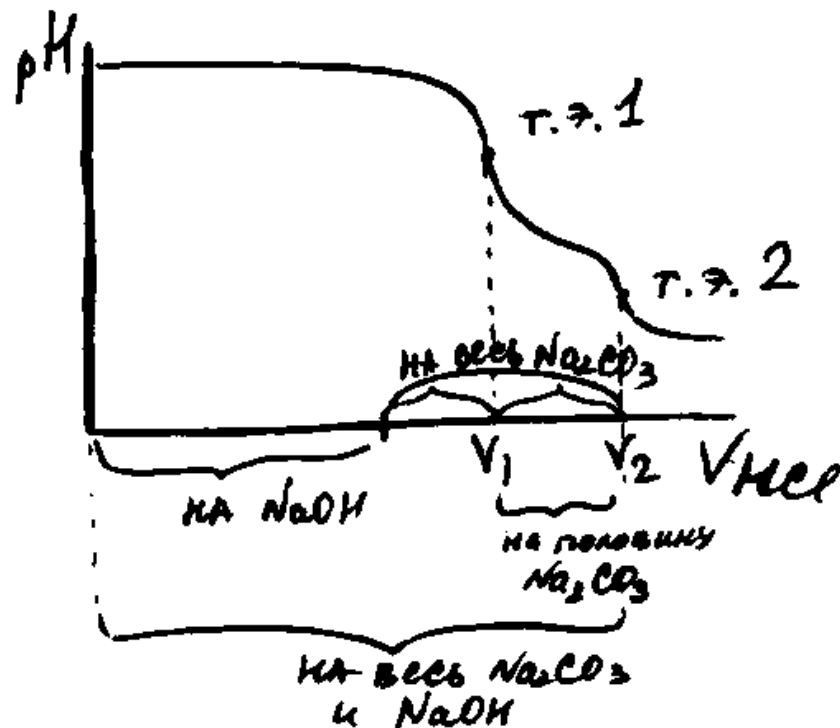


Второй скачок титрования (м/о):

$$V(\text{HCl})_{\text{на половину карбоната}} = V_2 - V_1 \text{ мл};$$



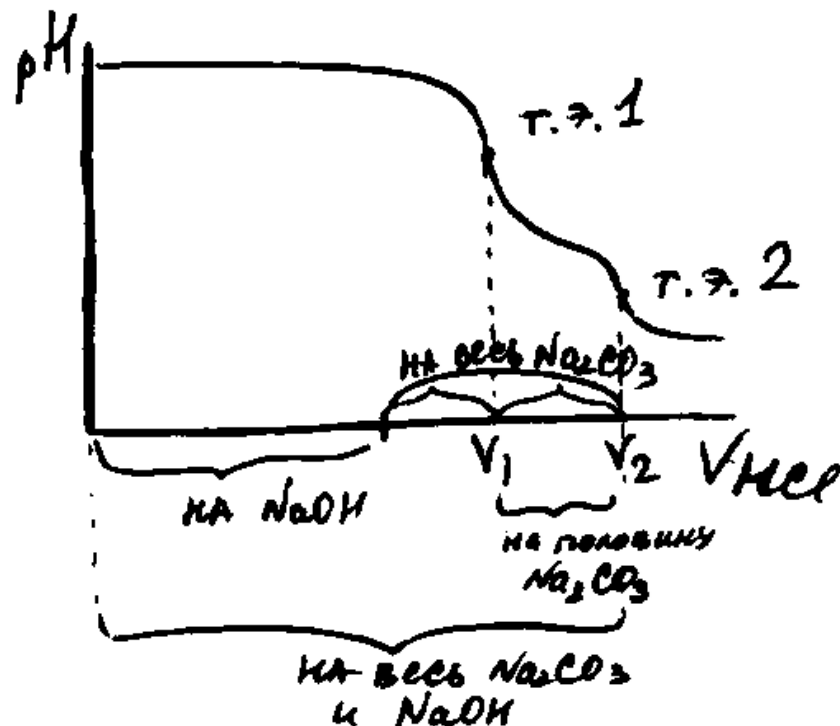
$$n(1/1 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = n(1/1 \text{ HCl})_{\text{на половину карбоната}}$$



$$n(1/1 \text{ NaOH}) = n(1/1 \text{ HCl})_{\text{на NaOH}}$$

$$m(\text{NaOH}) = C(1/1 \text{ HCl}) \cdot (V_2 - 2(V_2 - V_1)) \cdot M(1/1 \text{ NaOH}) \cdot V_K / V_n$$

$$m(\text{NaOH}) = C(1/1 \text{ HCl}) \cdot V_{\text{на NaOH}}(\text{HCl}) = C(1/1 \text{ HCl}) \cdot (V_2 - 2(V_2 - V_1)) M(1/1 \text{ NaOH})$$



$$n(1/1 \text{Na}_2\text{CO}_3) = n(1/1 \text{HCl})_{\text{на половину карбоната}}$$

$$n(1/1 \text{Na}_2\text{CO}_3) = C(1/1 \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{на половину карбоната}} = C(1/1 \text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1)$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(1/1 \text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(1/1 \text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(1/1 \text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(1/1 \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{к}}/V_{\text{п}}$$



Содержание соли можно найти и по суммарному объему кислоты:



$$n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = n(1/1 \text{HCl})_{\text{на весь карбонат}}$$

$$n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = C(1/1 \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{на весь карбонат}} = C(1/1 \text{HCl}) \cdot 2(V_2 - V_1)$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(1/1 \text{HCl}) \cdot 2(V_2 - V_1) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(1/1 \text{HCl}) \cdot 2(V_2 - V_1) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_K/V_{\Pi}$$



Кислотно-основное титрование

- Правила выбора индикаторов
- Кривые титрования смесей и многоосновных кислот, солей
- Критерий титрования

ОСТАЛИСЬ ВОПРОСЫ?