

КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

План:

- Титрование сильной кислоты сильным основанием (или наоборот).
- Кривая титрования слабой одноосновной кислоты.
сильным основанием.
- Кривая титрования слабого основания сильной кислотой.
- Кривые титрования многоосновных кислот и их солей.



- Исходный раствор:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 1 \cdot 10^{-1} \quad \text{pH} = -\lg[\text{HCl}] = 1,00$$

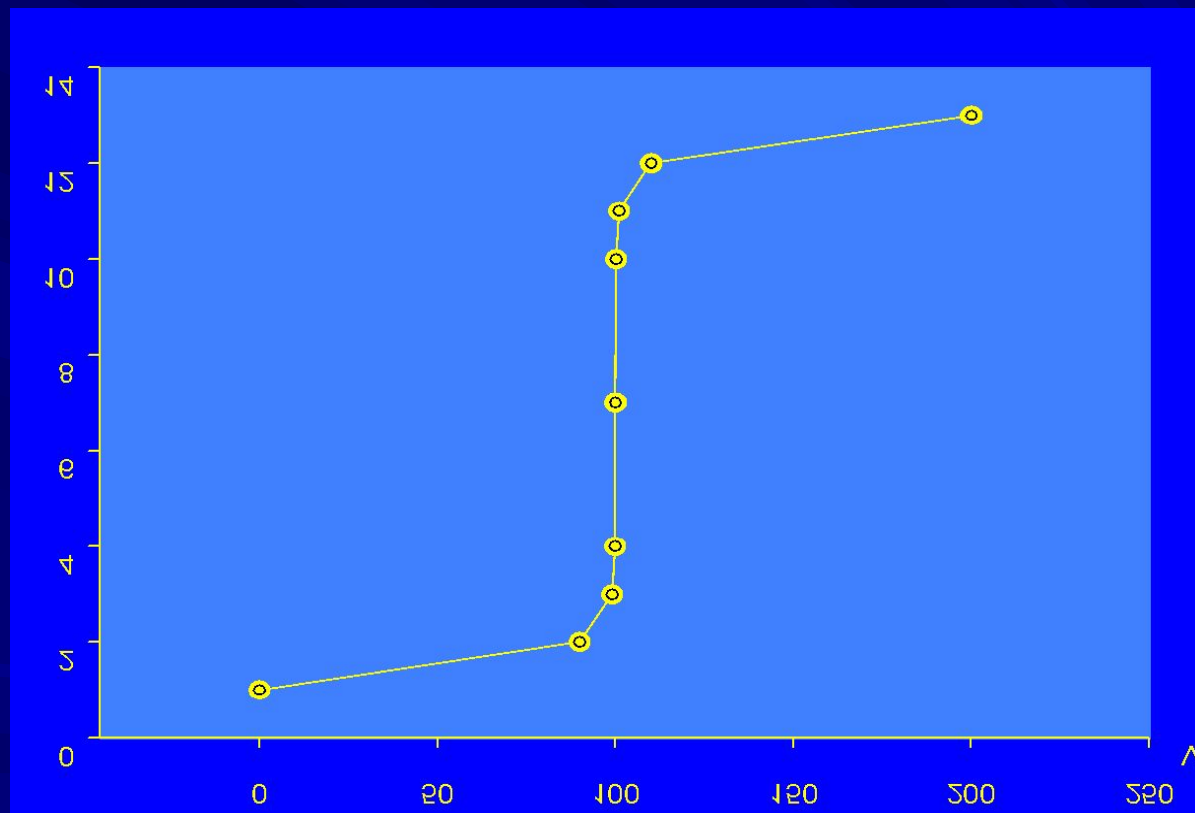
- В начале скачка титрования раствор недотитрован на 0,1 %, т.е. прибавлено 99,9 мл 0,1 М NaOH,
[H⁺] = 0,0001 моль/л или 10⁻⁴, pH = 4.
- В ТЭ pH = 7.
- В конце скачка титрования раствор перетитрован на 0,1

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ моль/л}$$

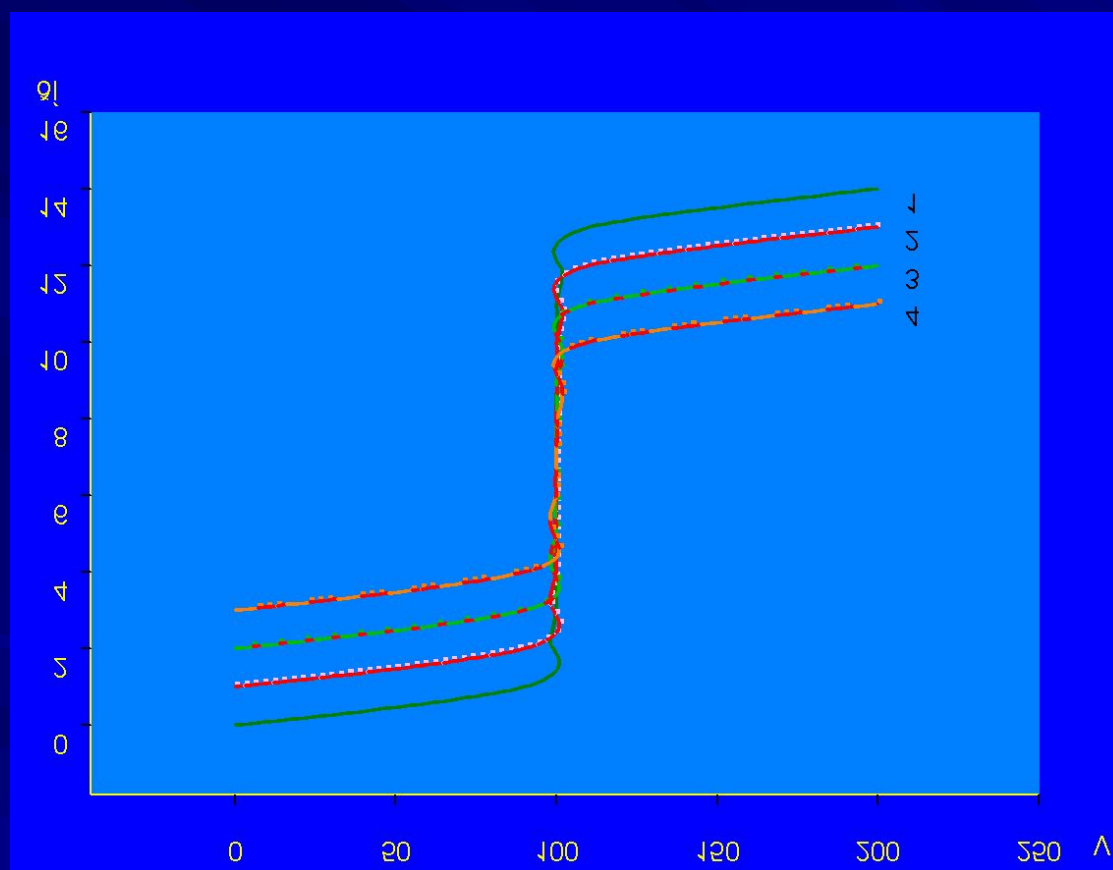
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-10} = 10,0$$

Кривая титрования 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH



Кривая титрования раствора HCl раствором NaOH:

1 – 1 М растворы, 2 – 0,1 М растворы,
3 – 0,01 М растворы, 4 – 0,001 М растворы



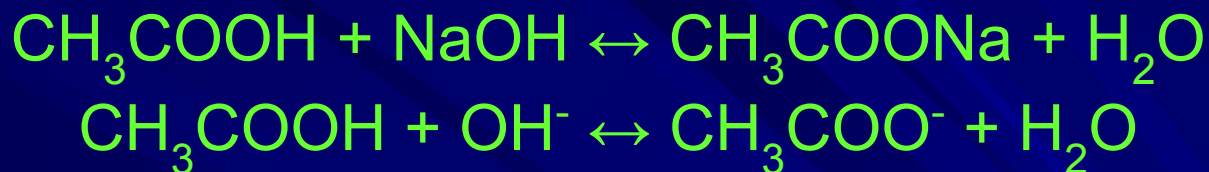
- Температура раствора

С повышением температуры увеличивается ионное произведение воды (при 25°C $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$; при 100°C $K_w = 55,00 \cdot 10^{-14}$), сужается естественная шкала кислотности воды, и если нейтральная среда при 25°C характеризуется $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, то при 100°C $[H^+] = [OH^-] = 7,41 \cdot 10^{-7}$. Это приводит к уменьшению диапазона рН кривых титрования и уменьшению скачка титрования.

- Силы титруемой кислоты или основания (K_a , K_b)

Можно оттитровать вещества, у которых

$$K_a, K_b \geq 5 \cdot 10^{-8}$$



$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}, \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76.$$

- pH исходного раствора:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_a = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 2,88$$

- Точка полунейтрализации. Оттитровано 50% CH_3COOH .

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_b}{C_a} = 4,76 + \lg \frac{50}{50} = 4,76$$

- Точка начала скачка титрования. Раствор недотитрован на 0,1%:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_b}{C_a} = 4,76 + \lg \frac{99,9}{0,1} = 7,76$$

- Точка эквивалентности:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg C_b = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = \\ &= 7 + 2,38 - 0,5 = 8,88 \end{aligned}$$

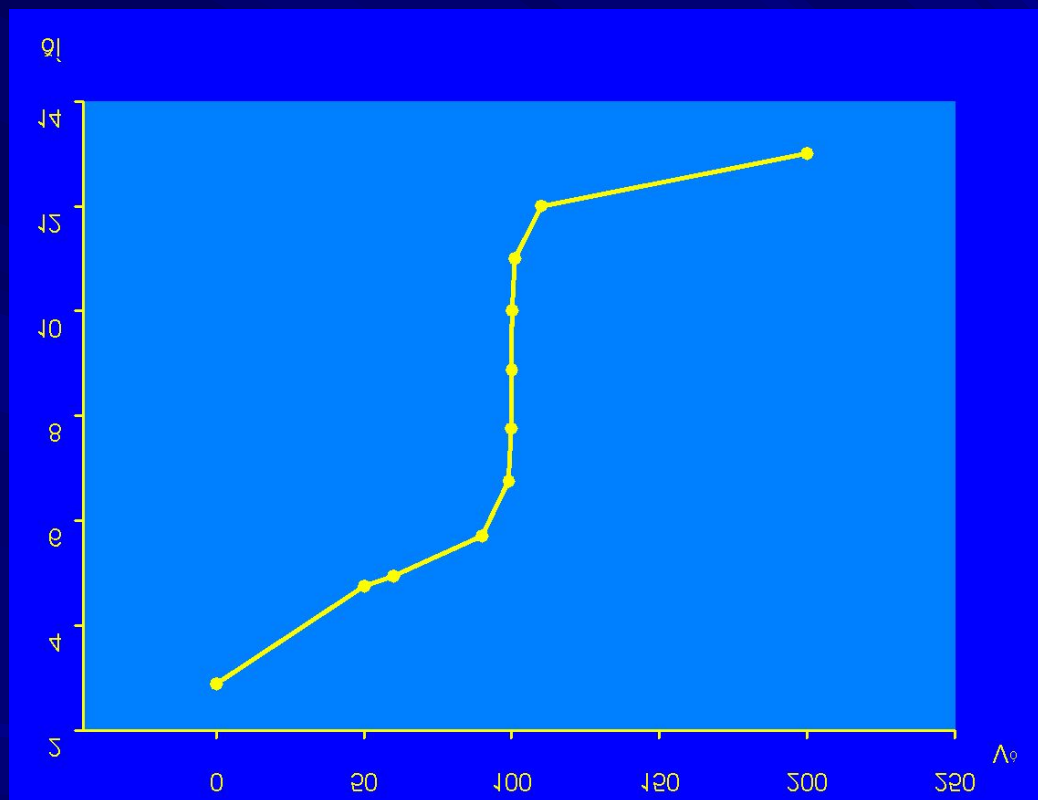
- Точка конца скачка титрования. Раствор перетитрован на 0,1%

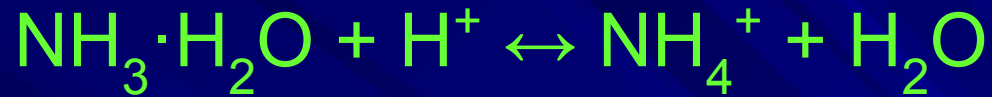
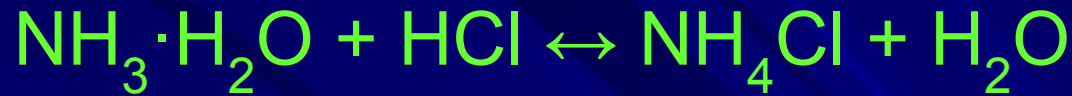
$$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-10} = 10,0$$

Кривая титрования 0,1 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH





$$K_b(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}, \quad pK_b(\text{NH}_3) = 4,755.$$

- pH исходного раствора:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_b$$

$$pK_a = 14 - pK_b = 14 - 4,755 = 9,245 = 9,25$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 9,25 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 11,13$$

- Точка полунейтрализации (оттитровано 50% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_b}{C_a} = 9,25 + \lg \frac{50}{50} = 9,25$$

- Точка начала скачка титрования (оттитровано 99,9% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_b}{C_a} = 9,25 + \lg \frac{0,1}{99,9} = 9,25 - 3 = 6,25$$

- Точка эквивалентности (оттитровано 100% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):

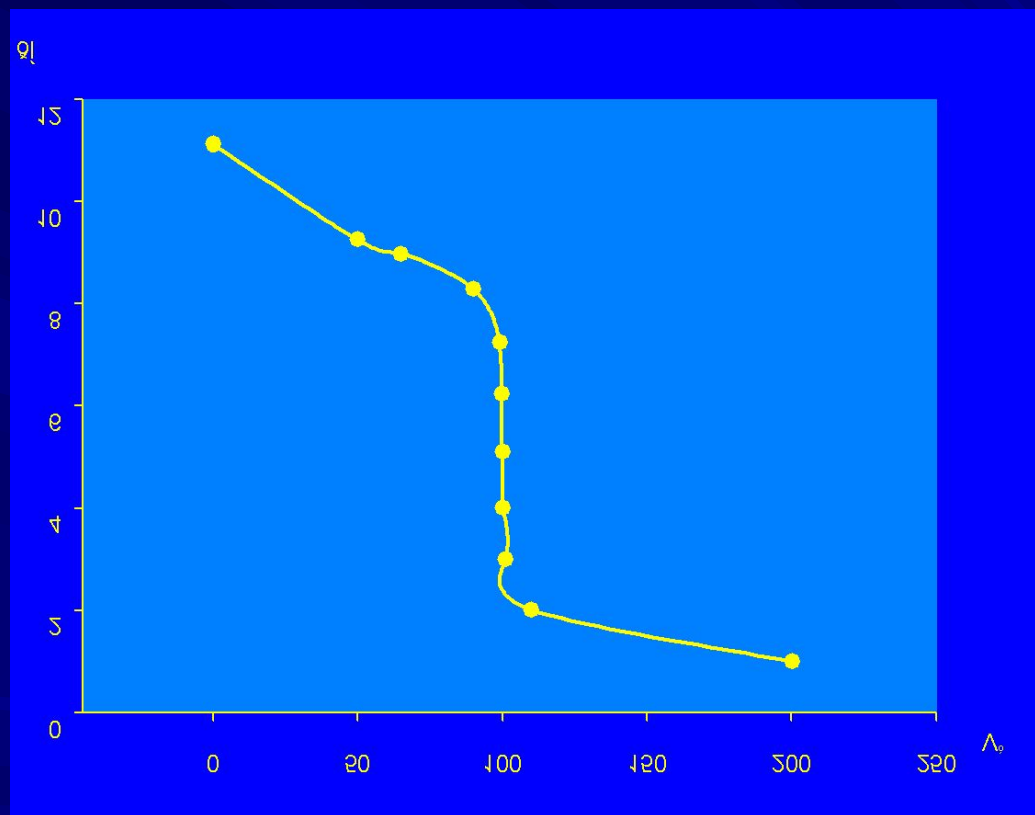
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg C_a = \frac{1}{2} \cdot 9,25 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 5,13$$

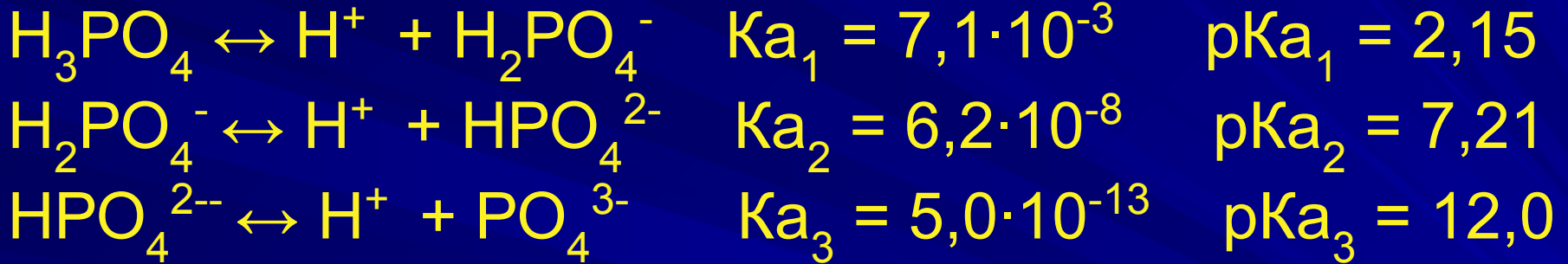
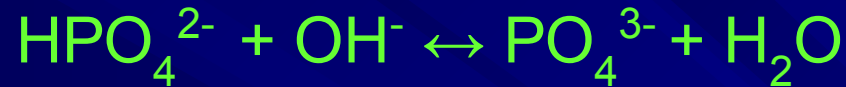
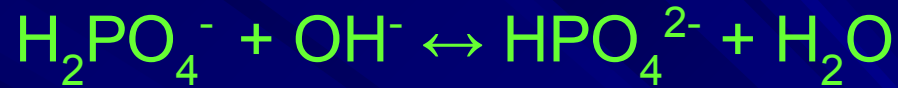
- Точка конца скачка титрования (перетитровано на 0,1 %):

$$[\text{H}^+] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-4} = 4$$

Кривая титрования 0,1 М раствора NH_4OH 0,1 М раствором HCl





Константы титрования

$$K_{T_1} = \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{7,1 \cdot 10^{-3}} = 8,7 \cdot 10^{-6}$$

$$pK_{T_1} = pK_{a_2} - pK_{a_1} = 7,21 - 2,15 = 5,06$$

$$K_{T_2} = \frac{K_{a_3}}{K_{a_2}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-13}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 8,1 \cdot 10^{-6}$$

$$pK_{T_2} = pK_{a_3} - pK_{a_2} = 12,0 - 7,21 = 4,79$$

$$K_{T_3} = \frac{K_w}{K_{a_3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-13}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

$$pK_{T_3} = pK_w - pK_{a_3} = 14,00 - 12,0 = 2,0.$$

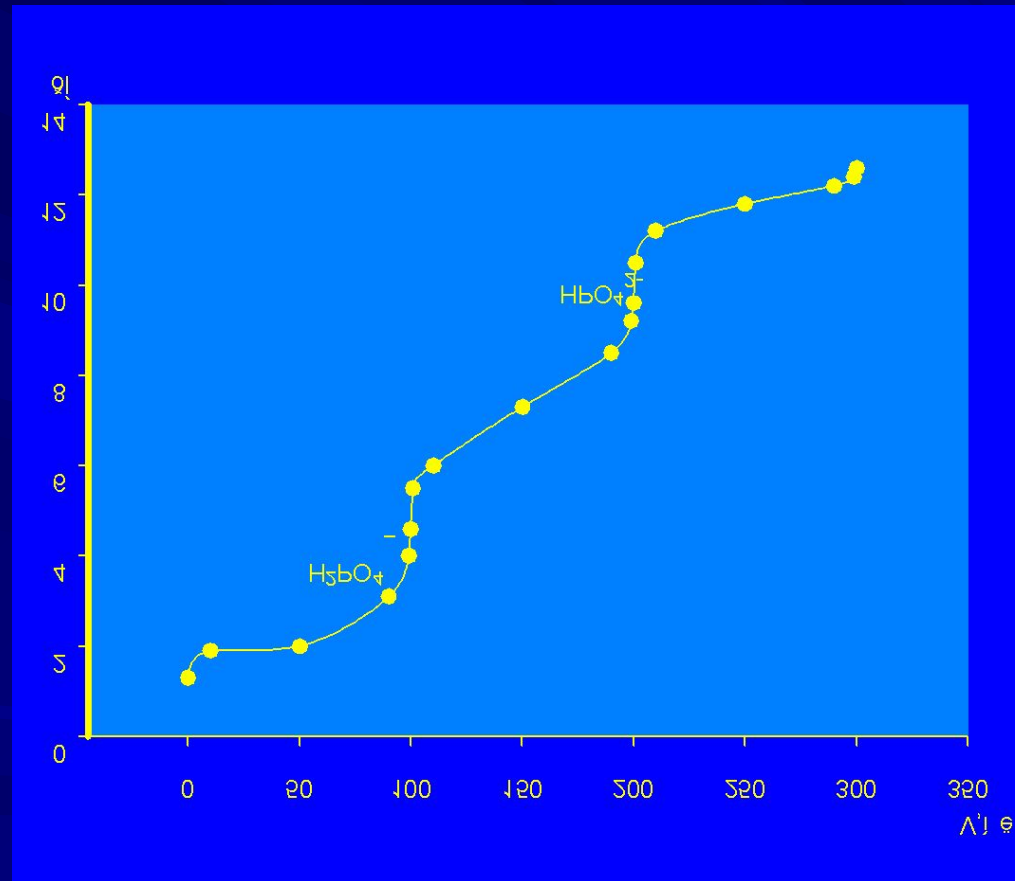
- $\text{pH}_1 = \frac{1}{2}(\text{pK}a_1 + \text{pK}a_2) = \frac{1}{2}(2,15 + 7,21) = 4,68$

$$f_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$$

- $\text{pH}_2 = \frac{1}{2}(\text{pK}a_2 + \text{pK}a_3) = \frac{1}{2}(7,21 + 12,0) = 9,60$

$$f_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2}$$

Кривая титрования 0,1 М раствора H_3PO_4 0,1 М раствором NaOH



Для щавелевой кислоты

$$K_{a_1} = 5,6 \cdot 10^{-2} \quad (pK_{a_1} = 1,25),$$

$$K_{a_2} = 5,4 \cdot 10^{-5} \quad (pK_{a_2} = 4,27).$$

$$pK_{T_1} = 4,27 - 1,25 = 3,02$$



$$K_{a_1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$pK_{a_1} = 6,35$$



$$K_{a_2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

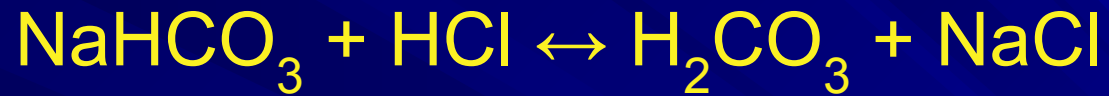
$$pK_{a_2} = 10,32$$

$$K_{b_1} = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,08 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{b_2} = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,22 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{T_1} = \frac{K_{b_2}}{K_{b_1}} = \frac{2,22 \cdot 10^{-8}}{2,08 \cdot 10^{-4}} = 1,07 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{T_2} = \frac{K_w}{K_{b_2}} = \frac{10^{-14}}{2,2 \cdot 10^{-8}} = 4,54 \cdot 10^{-7}$$



- $$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{a2} + \frac{1}{2} \lg C_b = 7 + \frac{1}{2} \cdot 10,32 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 11,66$$

рН в ТЭ:

- $$\text{pH}_1 = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = \frac{1}{2}(6,35 + 10,32) = 8,34$$

- $$\text{pH}_2 = \frac{1}{2} \text{pK}_{a1} - \frac{1}{2} \lg C_a = \frac{1}{2} \cdot 6,35 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 3,175 + 0,5 = 3,68$$

При титровании Na_2CO_3 с метиловым
оранжевым $f_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$,
при титровании с фенолфталеином
 $f_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$.

$$V_{\text{ф.ф.}} = 1/2 V_{\text{м.о.}}$$

Кривая титрования 0,1 М раствора Na_2CO_3 0,1 М раствором HCl

