

Лекция №4

Расчет и построение кривых титрования в методе кислотно-основного титрования

Кривая титрования - зависимость значения pH от объема титранта $pH = f(V)$ или от степени оттитрованности $pH = f(\tau)$

Степень оттитрованности (τ) - это отношение объема прибавленного титранта к объему титранта, необходимого для достижения точки эквивалентности

$$\tau = \frac{V_R}{V_{RЭ}} \times 100\%$$

Расчет кривых титрования необходим для правильного выбора индикатора

Участки кривой титрования

1. $\tau = 0 \%$. Исходный раствор, начальная точка титрования

2. $0 < \tau < 100 \%$ Участок до точки эквивалентности.
Состав раствора: **неоттитрованное анализируемое вещество** и продукты реакции титрования.

3. Точка эквивалентности: $\tau = 100 \%$.
Состав раствора: **продукты реакции титрования**
НЕТ анализируемого вещества, НЕТ титранта

4. $\tau > 100 \%$. Избыток титранта
Состав раствора: **продукты реакции титрования, титрант**

Типы кривых кислотно-основного титрования

- титрование **сильной** кислоты **сильным** основанием
- титрование **сильного** основания **сильной** кислотой
- титрование **слабой** кислоты **сильным** основанием
- титрование **слабого** основания **сильной** кислотой

§ Расчет кривой титрования сильной кислоты сильным основанием



Условные обозначения:

$C_{o, k}$ - исходная концентрация кислоты

$V_{o, k}$ - исходный объем кислоты

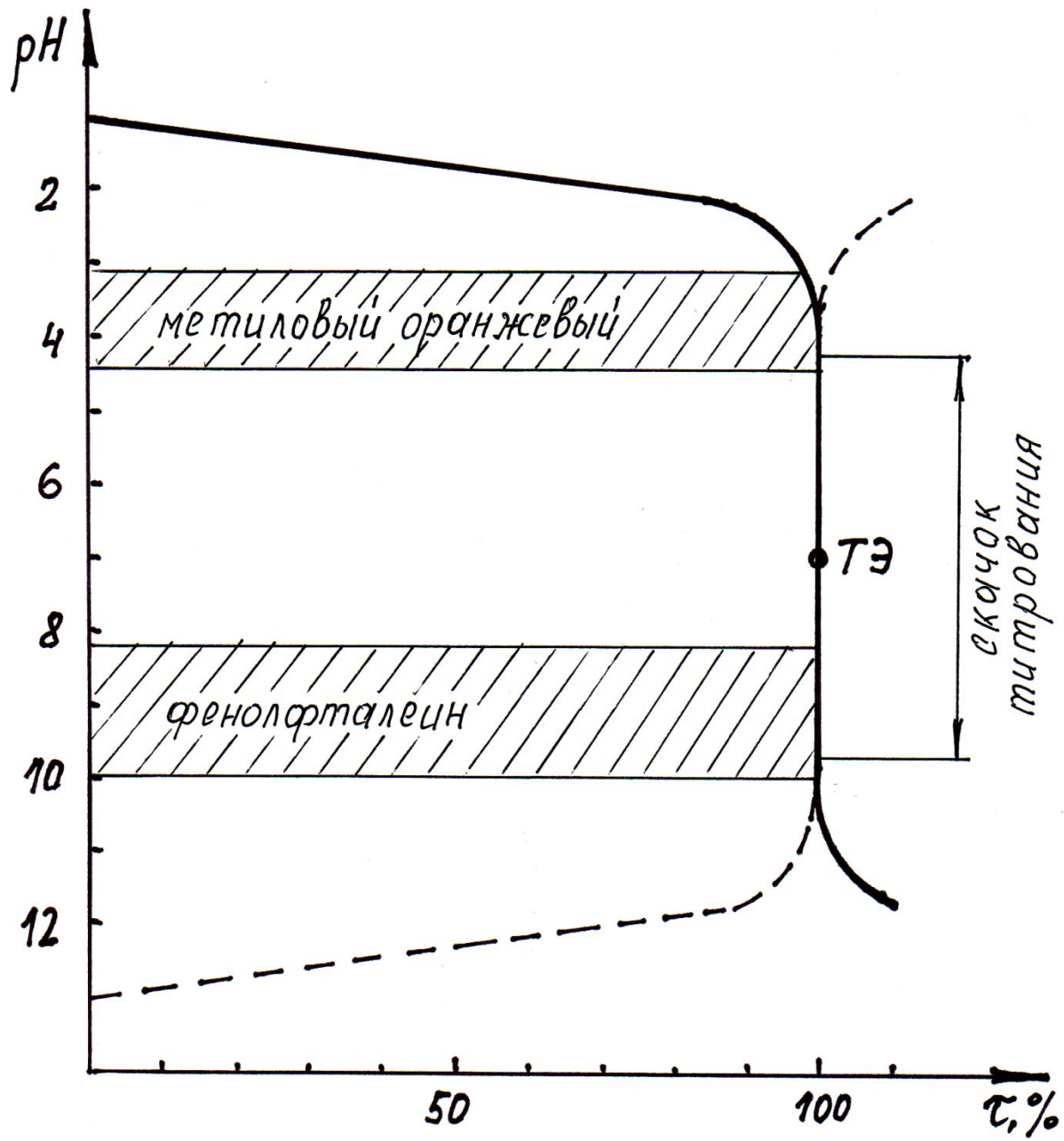
$C_{щ}$ - концентрация щелочи

$V_{щ}$ - объем щелочи

Задача: Рассчитать и построить кривую титрования 10 мл 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH

Для построения кривой, заполним таблицу:

№	добавлено NaOH, τ, %	осталось HCl (100-τ), %	состав раствора	Расчет [H ⁺]	pH
1	0	100	HCl 100%		1,0
2	90	10	HCl 10% NaCl 90%		2,3
3	99	1	HCl 1% NaCl 99%		3,3
4	99,9	0,1	HCl 0,1% NaCl 99,9%		4,3
5	100	0	NaCl 100%		7,0
6	100,1	избыток щелочи 0,1	NaCl 100% NaOH 0,1 %		9,7
7	101	1	NaCl 100% NaOH 1 %		10,7
8	110	10	NaCl 100% NaOH 10 %		11,7



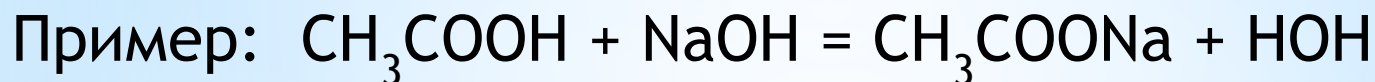
Характеристика кривой титрования сильной кислоты сильным основанием

1. Значение рН в процессе титрования увеличивается; $[H^+]$ уменьшается. Точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности, **рН = 7**.
Кривая симметрична относительно точки эквивалентности
2. Вблизи ТЭ наблюдается резкое изменение рН в тот момент, когда титранта добавлено на 0,1 % меньше или больше стехиометрического количества. Этот участок кривой титрования называется скачком титрования
3. Количественная оценка величины скачка титрования определяется значением допустимой систематической погрешности титрования. Обычно задаются значением $\pm 0,1\%$. Т.е. скачок титрования соответствует диапазону **$\tau = 99,9 \div 100,1 \%$** . Скачок титрования от **4,3 до 9,7** ед. рН
4. Факторы, влияющие на величину скачка титрования:
 - *концентрация анализируемого вещества*
 - *сила титруемой кислоты или основания*
5. По величине скачка титрования проводят выбор индикатора
Правила выбора индикатора:
 - индикатор надо выбирать таким образом, чтобы он изменял свою окраску вблизи ТЭ, т.е. на скачке титрования
 - интервал перехода окраски индикатора должен полностью или частично совпадать со скачком титрования, а в идеальном случае показатель титрования рТ должен совпадать со значением рН в ТЭ

§ Расчет кривой титрования слабой кислоты сильным основанием

Необходимо учитывать следующие факторы:

- а) Слабая кислота диссоциирует частично
- б) На участке $0 < \tau < 100 \%$ в процессе титрования образуется буферный раствор
- в) В точке эквивалентности образуется соль, подвергающаяся гидролизу



Условные обозначения:

$C_{0, \text{к}}$ - исходная концентрация кислоты

$V_{0, \text{к}}$ - исходный объем кислоты

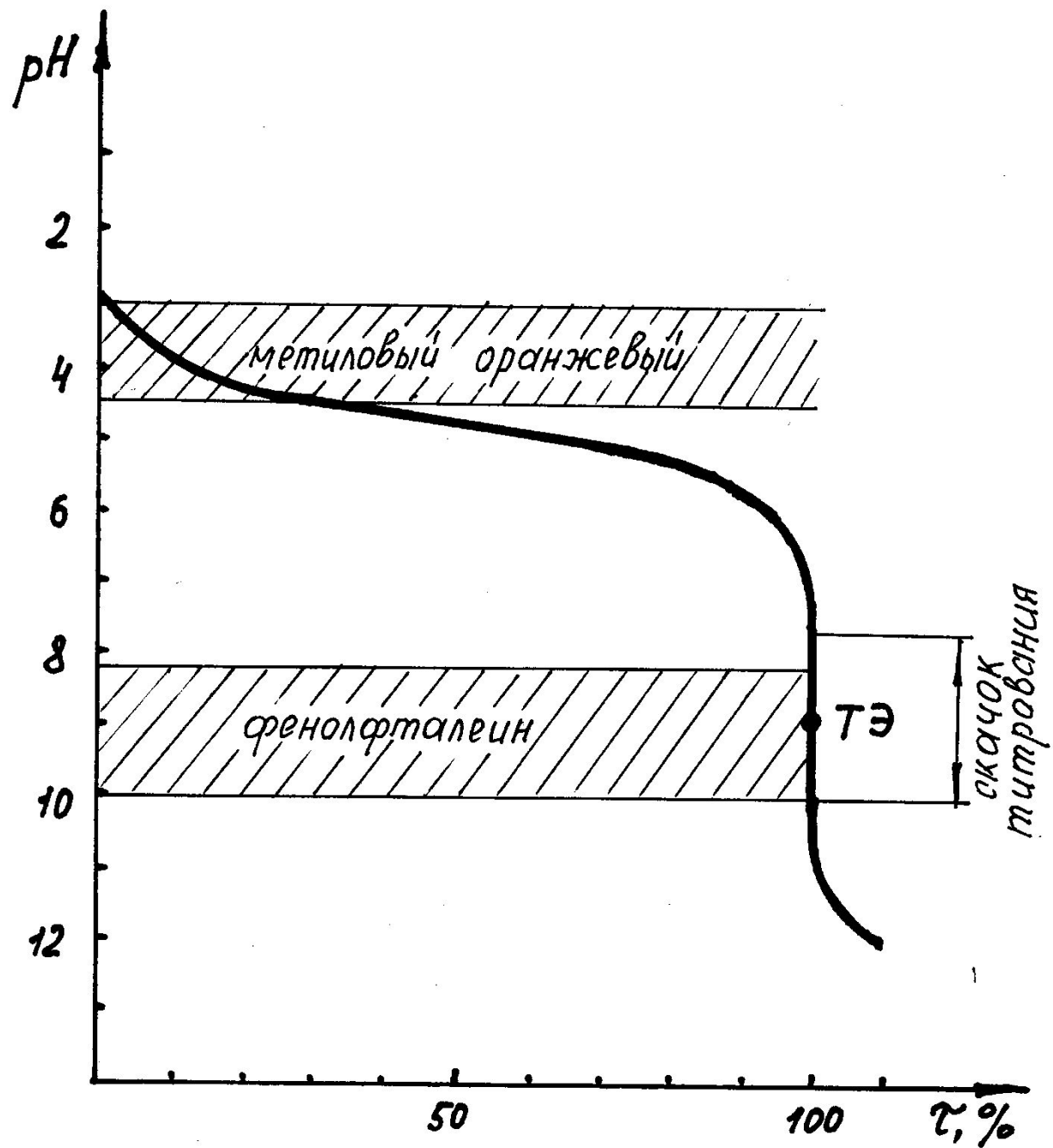
$C_{\text{щ}}$ - концентрация щелочи

$V_{\text{щ}}$ - объем щелочи

Задача: Рассчитать и построить кривую титрования 10 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты 0,1 М раствором NaOH

Для построения кривой, заполним таблицу:

добавлено NaOH, τ, %	осталось CH ₃ COOH (100-τ), %	Состав раствора	Расчет [H ⁺]	pH
0	100	CH ₃ COOH 100%		2,9
50	50	CH ₃ COOH 50% CH ₃ COONa 50%		4,7
90	10	CH ₃ COOH 10% CH ₃ COONa 90%		5,7
99	1	CH ₃ COOH 1% CH ₃ COONa 99%		6,7
99,9	0,1	CH ₃ COOH 0,1% CH ₃ COONa 99,9%		7
100	0	CH ₃ COONa 100%		8,9
100,1	избыток щелочи 0,1	CH ₃ COONa 100% NaOH 0,1%		10
101	1	CH ₃ COONa 100% NaOH 1%		11
110	10	CH ₃ COONa 100% NaOH 10%		12



Отличия кривой титрования **слабой** кислоты **сильным** основанием от кривой титрования **сильной** кислоты **сильным** основанием

1. Значение pH в начальной точке титрования выше, чем при титровании сильной кислоты даже при одинаковой концентрации исходных растворов, т.к. $[H^+] \neq C_0$
2. Точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности ($pH_{ТЭ} = 8,9$). Смещение в щелочную область происходит за счет образования сопряженного основания.
3. Кривая несимметрична относительно ТЭ.
4. Скачок титрования уменьшился. Изменение pH в пределах скачка составляет от **7,7** до **10,0**.
5. Интервал перехода окраски метилового оранжевого ($\Delta pH_{м-о} = 3,1 \div 4,4$) лежит до скачка титрования, значит, этот индикатор не подходит для данного титрования. Для титрования можно выбрать только один индикатор - фенолфталеин. Интервал перехода окраски которого ($\Delta pH_{ф-ф} = 8,2 \div 10,0$) полностью перекрывается скачком титрования. С фенолфталеином титруют от бесцветной окраски до появления еле заметной малиновой окраски. Конечная точка титрования в этом случае ($pT_{ф-ф} \approx 9$) лежит очень близко к ТЭ ($pH_{ТЭ} = 8,9$)