

## 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** ( $\tau$ ) - 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

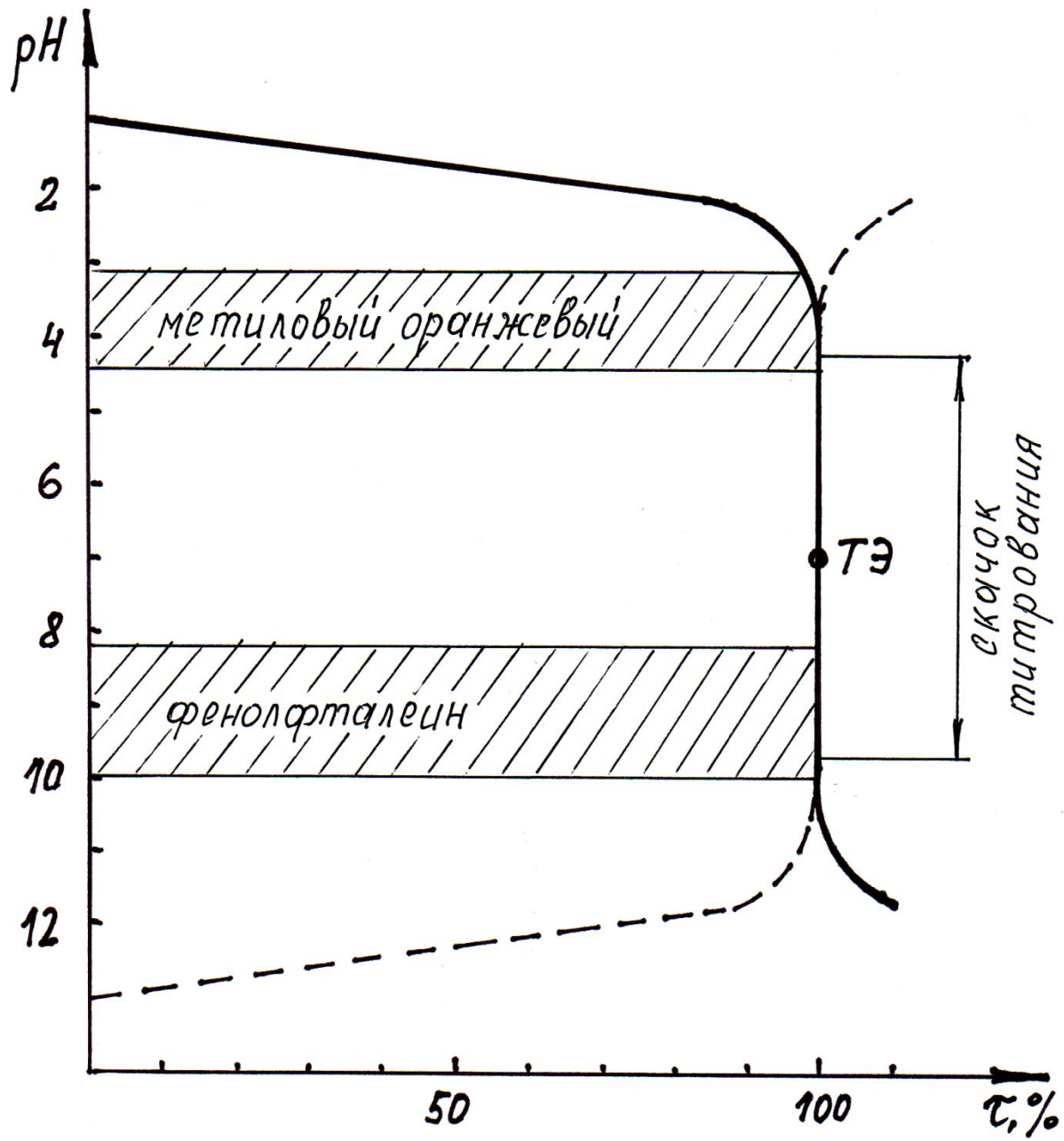
$C_{щ}$  - концентрация щелочи

$V_{щ}$  - 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 <sup>+</sup> ]	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

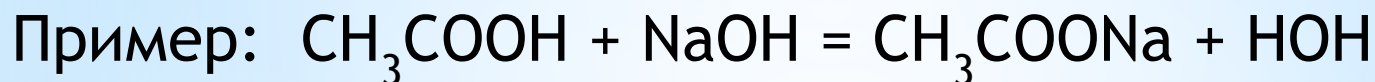
1. Значение рН в процессе титрования увеличивается;  $[H^+]$  уменьшается. Точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности,  $pH = 7$ .  
Кривая симметрична относительно точки эквивалентности
2. Вблизи ТЭ наблюдается резкое изменение рН в тот момент, когда титранта добавлено на 0,1 % меньше или 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

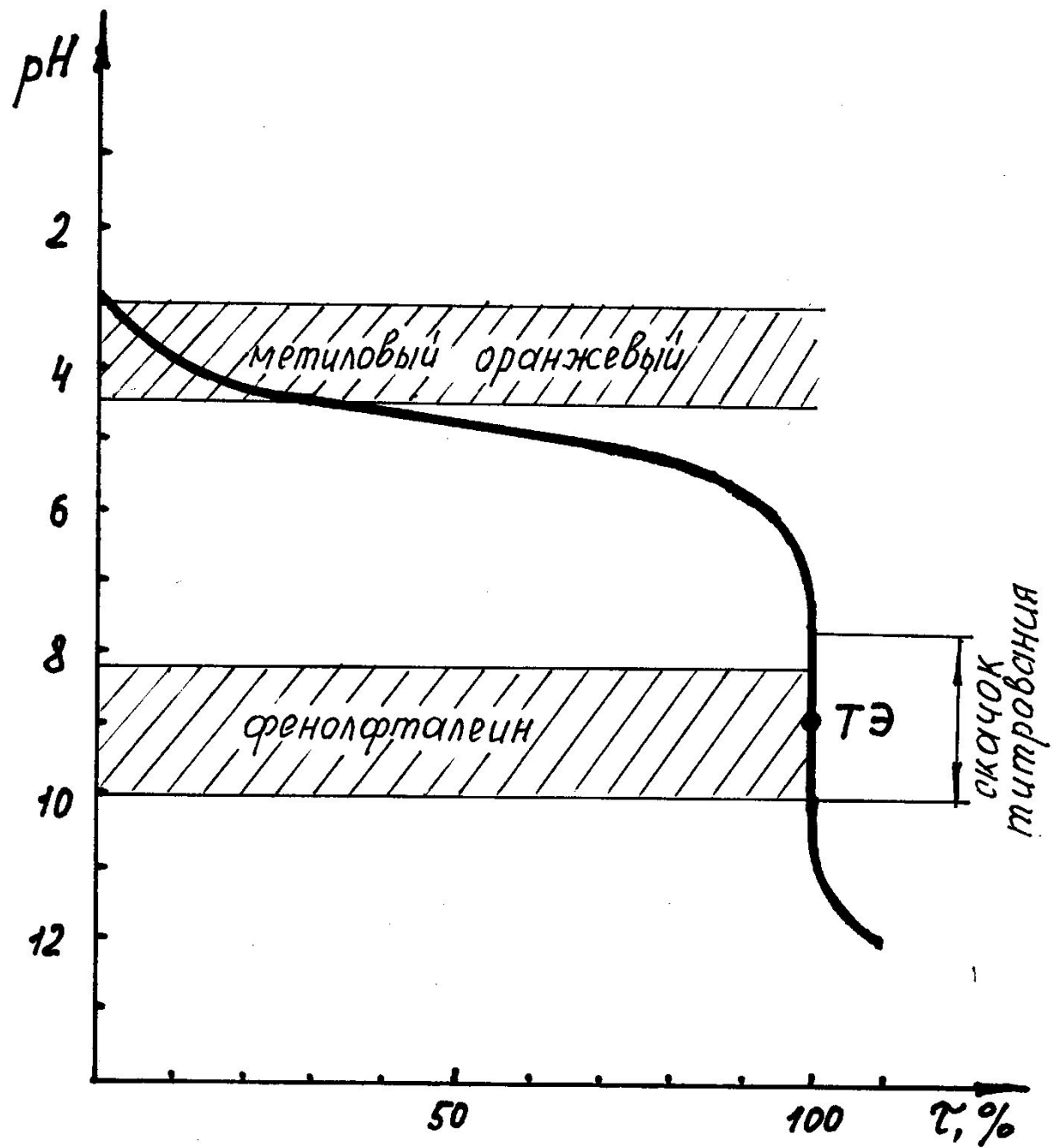
$C_{\text{щ}}$  - концентрация щелочи

$V_{\text{щ}}$  - 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 <sub>3</sub> COOH (100-τ), %	Состав раствора	Расчет [H <sup>+</sup> ]	pH
0	100	CH <sub>3</sub> COOH 100%		2,9
50	50	CH <sub>3</sub> COOH 50% CH <sub>3</sub> COONa 50%		4,7
90	10	CH <sub>3</sub> COOH 10% CH <sub>3</sub> COONa 90%		5,7
99	1	CH <sub>3</sub> COOH 1% CH <sub>3</sub> COONa 99%		6,7
99,9	0,1	CH <sub>3</sub> COOH 0,1% CH <sub>3</sub> COONa 99,9%		7
100	0	CH <sub>3</sub> COONa 100%		8,9
100,1	избыток щелочи 0,1	CH <sub>3</sub> COONa 100% NaOH 0,1%		10
101	1	CH <sub>3</sub> COONa 100% NaOH 1%		11
110	10	CH <sub>3</sub> 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 ( $pH_{ТЭ} = 8,9$ )