

Кисотно-основное титрование

Рассмотрение каждого титриметрического метода включает наиболее существенные стадии: химическое уравнение реакции титрования, приготовление рабочих растворов, расчет кривых титрования, определение способа индикации точки эквивалентности (выбор индикатора), расчет погрешности определения.

1. Рабочие растворы. В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту. Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекают строго стехиометрически.

В качестве рабочих растворов используют растворы сильных кислот (HCl, H₂SO₄) концентрации от 0,05 до 1,0 моль/л или сильных оснований (NaOH, KOH, Ba(OH)₂) той же концентрации. Растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения сколь угодно долго. Растворы щелочей также устойчивы, однако их рекомендуется хранить в парафинированной или фторопластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом. Необходимо также учитывать, что растворы щелочей поглощают диоксид углерода из воздуха.

Точную концентрацию титрованных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартных (установочных) веществ. Для стандартизации раствора кислоты часто используется карбонат натрия Na₂CO₃ (сода) или декагидрат тетрабората натрия Na₂B₄O₇ · 10H₂O (бура). Бура при растворении взаимодействует с водой:

$B_4O_7^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3BO_3 + 2BO_2^-$ и образовавшийся метаборат титруют кислотой: $BO_2^- + H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3$. Таким образом, на 1 моль буры при титровании расходуется 2 моль H⁺: $Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$ и молярная масса эквивалента буры равна: $M(1/2 Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 190.71$ г/моль. Достоинством буры как вещества для установки титра является большая молярная масса эквивалента.

Раствор щелочи стандартизируют по гидрофталату калия и другим веществам (бензойной кислоте - C_6H_5COOH , щавелевой кислоте – $C_2O_4H_2$ и т. д.).

Если молярная концентрация эквивалента кислоты точно известна, этот раствор можно использовать для установления концентрации щелочи. Значительно сокращает затраты времени на приготовление титрованных растворов применение специальных ампул, выпускаемых промышленностью (фиксаналов). **Фиксаналы** или **стандарт-титры** содержат точно известное количество вещества. Растворение содержимого фиксанала в мерной колбе позволяет сразу получить титрованный раствор.

2. Кривые титрования и выбор индикатора

Для построения кривой титрования рассчитывают значения рН в зависимости от состава раствора на разных стадиях титрования.

1. В начальной точке титрования (титрант еще не прибавлен); 2. титрование до точки эквивалентности; 3. расчет в точке эквивалентности; 4. расчет после точки эквивалентности. Кривые титрования позволяют проследить весь ход титрования, правильно выбрать индикатор и условия титрования, оценить возможность данного титрования и возникающие индикаторные погрешности.

Расчет кривой титрования сильной кислоты сильным основанием

Будем титровать 100 мл 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH. Для упрощения расчетов принимаем объем раствора постоянным. Начальная точка кривой соответствует 0,1 М раствору HCl, поэтому исходное значение $pH = 1,0$. Если оттитровать половину имеющегося количества кислоты ($V_{NaOH} = 50,0$ мл), pH раствора изменится всего на 0,3 единицы по сравнению с исходным (от 1,00 до 1,30), если оттитровать 90%, то и тогда уменьшение pH составит лишь одну единицу. С уменьшением концентрации оставшейся кислоты изменение pH при титровании становится более резким. Оттитровывание кислоты от 90 до 99% вызывает изменение pH уже на единицу (от 2,00 до 3,00). Также на единицу (от 3,00 до 4,00) возрастает pH

при оттитровывании от 99 до 99,9%. Титрование последней 0,1% кислоты приводит к изменению рН на целых 3 единицы (от 4,00 до 7,00). Раствор становится нейтральным, в нем содержится только NaCl. Введение избытка в 0,1% NaOH по сравнению с эквивалентным количеством вызывает изменение рН также на 3 единицы, и рН раствора становится равным 10,00.

Этап	Прибавлено NaOH, мл	Неоттитровано HCl, мл	Состав раствора	рН-определяющий компонент	Формула для расчета рН	рН
I	0	100	HCl, H ₂ O	HCl	$c(\text{HCl}) = [\text{H}^+]$ $\text{pH} = -\lg c(\text{HCl})$	1
II	90	10	HCl, NaCl, H ₂ O	HCl	$c_1V_1 = c_2V_2$ $[\text{HCl}] = 10^{-2}$	2
	99	1	HCl, NaCl, H ₂ O	HCl	$c_1V_1 = c_2V_2$ $[\text{HCl}] = 10^{-3}$	3
	99,9	0,1	HCl, NaCl, H ₂ O	HCl	$c_1V_1 = c_2V_2$ $[\text{HCl}] = 10^{-4}$	4
III	100	0	NaCl, H ₂ O	H ₂ O	$K_W = 10^{-14}$	7
		Избыток NaOH, мл			$c(\text{NaOH}) = [\text{OH}^-]$ $\text{pOH} = -\lg c(\text{NaOH})$	
IV	100,1	0,1	NaCl, NaOH, H ₂ O	NaOH	$[\text{OH}^-] = 10^{-4}$ $\text{pOH} = 4$	10
	101	1	NaCl, NaOH, H ₂ O	NaOH	$[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ $\text{pOH} = 3$	11
	110	10	NaCl, NaOH, H ₂ O	NaOH	$[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ $\text{pOH} = 2$	12
	200	100	NaCl, NaOH, H ₂ O	NaOH	$[\text{OH}^-] = 10^{-1}$ $\text{pOH} = 1$	13

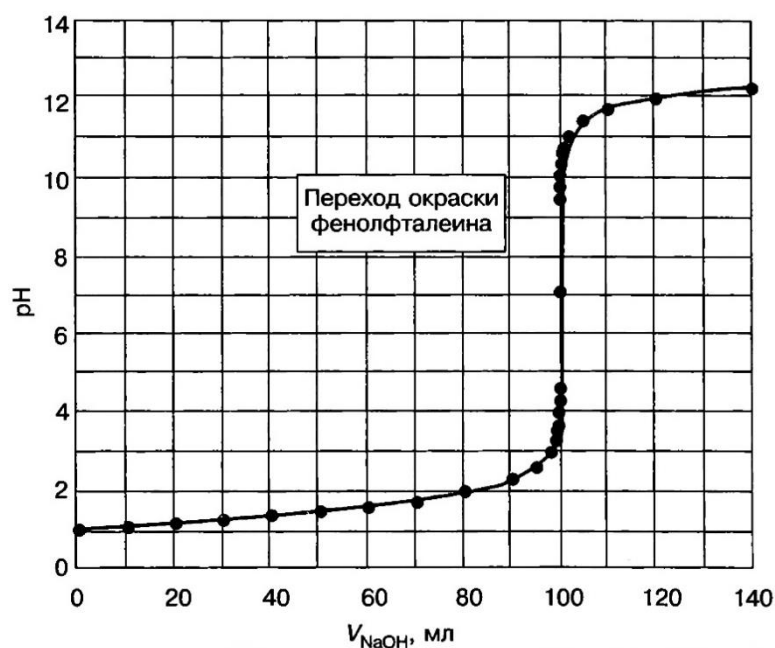


Рис. 1. Кривая титрования 100 мл 0.1 М НСl 0.1 М раствором NaOH

Линия, выходящая из оси ординат при $pH = 7$ и идущая параллельно оси абсцисс, называется *линией нейтральности*. Линия, выходящая из точки эквивалентного объема титранта и идущая параллельно оси ординат, называется *линией эквивалентности*. Общий вид кривой титрования довольно своеобразен. В начале титрования pH изменяется очень медленно. Резкое изменение pH титруемого раствора вблизи точки эквивалентности на кривой титрования называется **скачком титрования**. Границы скачка титрования устанавливаются в зависимости от точности анализа. Обычно титрование проводится с точностью $\pm 0,1\%$, поэтому величиной скачка титрования считают изменение pH от момента, когда раствор не дотитрован на $0,1\%$ до момента, когда он перетитрован на $0,1\%$. Чем выше требования к точности анализа, тем уже скачок титрования. *Влияние концентрации* на величину скачка pH при титровании сильной кислоты сильным основанием и наоборот представлено в таблице 1.

Таблица 1.

Концентрация титруемых растворов, моль/л	Интервал скачка pH	Величина скачка pH (ΔpH)
1	3-11	8
0,1	4-10	6
0,01	5-9	4
0,001	6-8	2

Таким образом, при уменьшении концентрации титруемых растворов величина скачка pH уменьшается. Если концентрации титруемых растворов меньше $0,001$ моль/л, то скачок титрования практически исчезает и титрование становится невозможным. Чем больше величина скачка титрования, тем выше точность титрования. Для концентрированных растворов наблюдается наибольшая величина ΔpH , но, с другой стороны, увеличивается капельная погрешность титрования. Чаще всего в практике применяют $0,1$ и $0,01$ М растворы, редко 1 и $0,001$ М.

При титровании *слабой кислотой слабого основания* и, наоборот, на кривой титрования отсутствует скачок, а наблюдается только перегиб. Поэтому титрование в таком случае невозможно. Один из растворов должен быть или сильной кислотой или сильным основанием.

Кривая титрования *сильного основания сильной кислотой* рассчитывается аналогично, представляя собой зеркальное изображение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием. До точки эквивалентности рН раствора определяется концентрацией не оттитрованной щелочи, а после точки эквивалентности - концентрацией добавленной кислоты. В точке эквивалентности раствор нейтрален (рН 7,0). Величина скачка и его положение на кривой титрования остаются такими же, какими они были при титровании сильной кислоты сильным основанием.

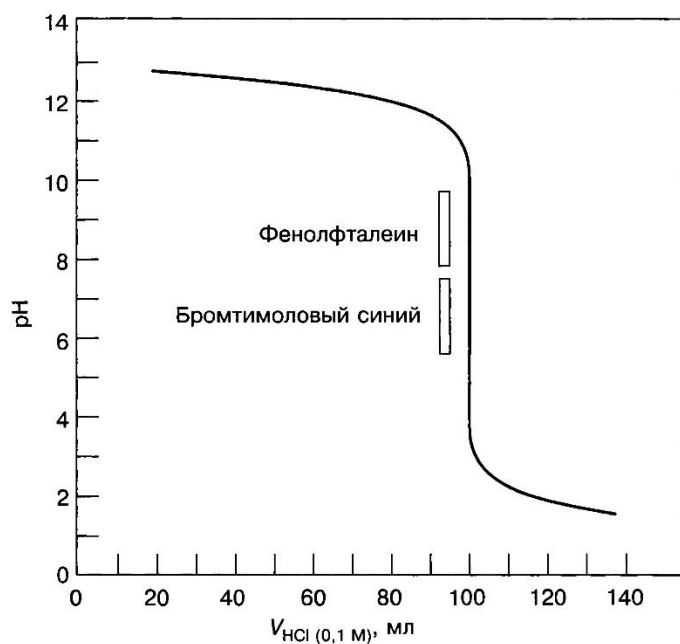
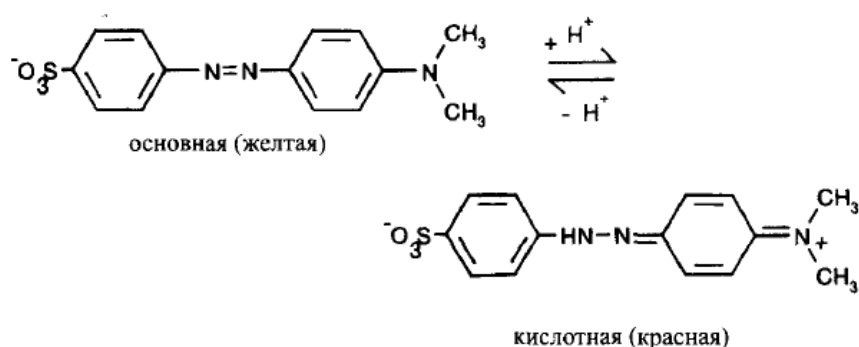


Рис. 1. Кривая титрования 100 мл 0.1 М NaOH 0.1 М раствором HCl

Выбор индикаторов. Для обнаружения точки эквивалентности в титриметрическом анализе применяют *индикаторы*. В первых титриметрических определениях (1729) в качестве основания использовали карбонат калия (поташ) и точку эквивалентности устанавливали по прекращению выделения газа. Впоследствии наиболее широкое распространение получили *цветные индикаторы*, окраска которых зависела

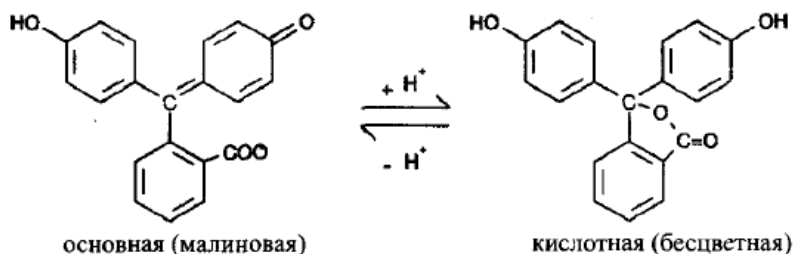
от pH раствора. Первое титрование с применением цветного индикатора выполнил У. ЛЬЮИС в 1767 г., а первым индикатором, использованным для этой цели, был лакмус – растительный пигмент, получаемый из некоторых лишайников. Изменения окраски многочисленных растительных экстрактов, цветов, ягод под действием кислот и щелочей были известны очень давно. В конце XIX века в аналитической практике стали применять *синтетические индикаторы*: сначала фенолфталеин, а затем азокрасители и другие органические соединения, обладающие достаточной химической устойчивостью, постоянством и воспроизводимостью цвета при изменении pH раствора, т.е. качествами, которых так не доставало многим растительным экстрактам.

По химической природе кислотно-основные индикаторы являются слабыми органическими кислотами или основаниями, частично диссоциирующими в растворе, у которых протонированная и непротонированная формы имеют различную окраску. Согласно хромофорной теории, присоединение или отщепление протона вызывает перестройку молекулы индикатора и таким образом происходит изменение цвета индикатора. Структурные изменения в растворах метилового оранжевого при изменении pH можно представить схемой:



В воде, нейтральном и щелочном растворе метиловый оранжевый имеет желтую окраску (форма Ind⁻), при подкислении структура молекулы изменяется и индикатор приобретает красную окраску (форма HInd). Если одна из форм индикатора (HInd или Ind⁻) бесцветна, индикатор называют одноцветным в отличие от двухцветных, у которых окрашены обе формы.

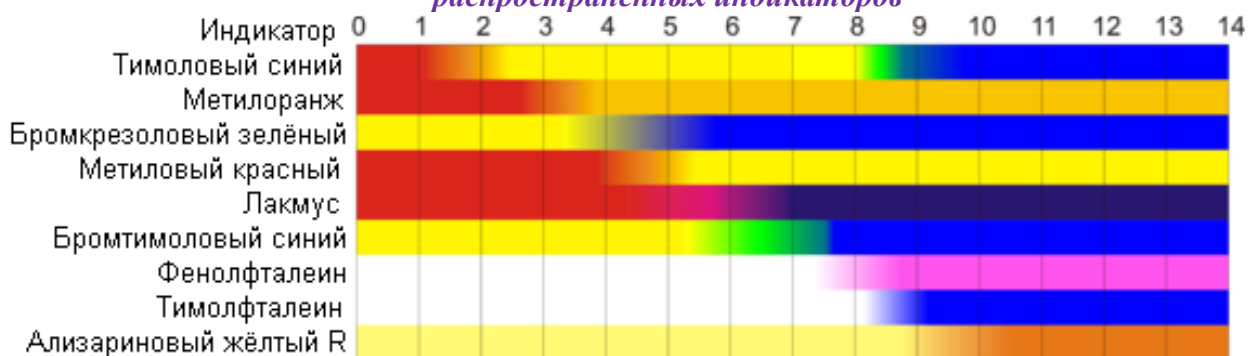
Примером одноцветного индикатора является широко применяемый фенолфталеин.



Бромтимоловый синий



Интервалы pH, соответствующие изменению окраски некоторых распространенных индикаторов



Интервал перехода индикатора – это интервал значений pH, внутри которого происходит заметное изменение окраски индикатора. То значение pH внутри интервала перехода индикатора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, называется **показателем титрования индикатора pT**. При этом значении заканчивается титрование с данным индикатором. Показатель титрования находится обычно в середине

интервала перехода индикатора. Интервал изменения рН составляет 2 единицы для большинства индикаторов, в его пределах наблюдаемая окраска представляет собой смесь двух цветов. Поскольку все индикаторы представляют собой слабые органические кислоты или основания с разными константами диссоциации, то они изменяют окраску при различных значениях рН. $\Delta pH = pK_{HInd} \pm 1$. В таблице 2 приведены интервалы перехода и рТ наиболее часто применяемых индикаторов.

Таблица 2. Наиболее распространенные к-о индикаторы

Индикатор	Интервал перехода	рТ
метиловый оранжевый	3,1 - 4,4	4,0
метиловый красный	4,2 - 6,2	5,0
фенолфталеин	8,2 – 10,0	9,5
бромтимоловый синий	6.0 – 7.6	7,1

Смешением нескольких индикаторов получают так называемый *универсальный индикатор*, непрерывно изменяющий свою окраску в широком интервале рН и пригодный для приближенного определения рН в этом интервале.

Правильно выбранный индикатор изменяет окраску в области скачка титрования. Наблюдаемое при титровании резкое изменение цвета индикатора при добавлении лишь одной капли титранта связано с резким, в несколько единиц, изменением рН в области точки эквивалентности, точнее, в области скачка титрования. Выбирают индикатор с помощью кривой титрования. Для этого на график кривой титрования наносят интервал перехода индикатора. У правильно выбранного индикатора интервал перехода полностью или частично перекрывается скачком титрования. Если такого перекрывания нет, индикатор для данного титрования не подходит.

Основные закономерности титрования

сильной кислоты сильным основанием

1. Точка нейтральности совпадает с точкой эквивалентности.

2. При титровании сильной кислоты сильным основанием наблюдается резкий скачок рН на кривой титрования. При титровании 0,1 М растворов скачок рН простирается от 4 до 10 и составляет 6 единиц рН.
3. Величина скачка рН зависит от концентрации, при уменьшении концентрации растворов скачок рН уменьшается и если концентрация меньше 0,001 М, то титрование становится невозможным.
4. Скачок рН зависит от температуры. С увеличением температуры он уменьшается.
5. При титровании 0,1 М растворов сильной кислоты сильным основанием возможно использование индикаторов: метиловый оранжевый ($pT = 4$) и фенолфталеин ($pT = 9$).

3. Погрешности титрования

Индикаторные погрешности. Пригодность того или иного индикатора для данного титрования можно количественно характеризовать *индикаторной ошибкой титрования*, возникающей из-за несовпадения рТ и рН в точке эквивалентности. При титровании сильной кислоты сильным основанием и наоборот ошибка может быть *водородной* или *гидроксидной*. Водородная, или H^+ - ошибка, возникает, если $pT < 7$, т.е. когда при титровании сильной кислоты щелочью в растворе после окончания титрования остается некоторое количество неоттитрованной кислоты. Для гидроксидной ошибки (OH^- - ошибка) при титровании сильной кислоты характерно $pT > 7$, что указывает на избыточное содержание в растворе сильного основания по сравнению с эквивалентным.

Известное значение имеет также ошибка титрования, вызываемая тем, что рН-индикаторы имеют кислотно-основную природу и переход индикатора из одной формы в другую требует расхода реагента. С уменьшением количества индикатора эта ошибка, уменьшается, в связи с чем *при титровании рекомендуется обходиться минимальным количеством индикатора.*

Эмпирические погрешности. Солевая. Температурная. Спиртовая. Белковая. Кроме концентрации индикатора, на изменение его окраски оказывает влияние ряд других факторов. Сюда относятся концентрация электролитов и других веществ в растворе, растворенный CO_2 , а также температура и так называемые спиртовая и белковая ошибки. Эти погрешности не могут быть вычислены заранее, нет способа их расчета. Они устанавливаются только опытным (эмпирическим) путем.

Солевая погрешность возникает за счет присутствия посторонних солей, не реагирующих ни с титруемым раствором, ни с титрантом, но в их присутствии изменяется ионная сила раствора, которая влияет на степень диссоциации индикатора, вследствие чего меняется pT индикатора.

Температурная погрешность. При повышении температуры повышается степень диссоциации индикатора, что приводит к изменению pT .

Спиртовая погрешность связана с присутствием в растворе малополярных растворителей, которые понижают степень диссоциации индикатора, изменяют его pT .

Белковая погрешность связана с присутствием белков или других коллоидных частиц, которые мешают фиксированию точки эквивалентности.

Влияние CO_2 связано с растворимостью диоксида в воде, которая, естественно, возрастает в щелочных растворах. Поэтому все индикаторы, имеющие интервал перехода в нейтральной или щелочной области (например, фенолфталеин), чувствительны к CO_2 . в связи с чем при титровании щелочных растворов не рекомендуется интенсивное перемешивание особенно при приближении к точке эквивалентности. Эффективным оказывается также кипячение раствора для удаления CO_2 .

1. Титрование слабой одноосновной кислоты сильным основанием

Рассчитаем кривую титрования 100 мл 0,1 М CH_3COOH раствором 0,1 М NaOH . В начальной точке кривой титрования pH раствора будет определяться диссоциацией уксусной кислоты. Расчет равновесия в растворе слабой одноосновной кислоты в соответствии с уравнением $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}} \cdot c}$

$pH = 2.89$. При добавлении в этот раствор гидроксида натрия в результате реакции появится эквивалентное количество ацетат-иона, который в смеси с уксусной кислотой образует ацетатный буферный раствор. Концентрацию ионов водорода в этом растворе, а также всю ветвь кривой титрования до точки эквивалентности можно рассчитать по формуле $pH = pK_{HA} + \lg \frac{c_{соли}}{c_{HA}}$

Если добавим в раствор 9.0 мл 0,1 М NaOH, то в результате реакции концентрация уксусной кислоты упадет до 0,091 моль/л и в растворе появятся ацетат-ионы в концентрации 0,009 моль/л. При этом $pH = 3.76$.

При добавлении 50.0 мл щелочи прореагирует 50% уксусной кислоты. Следовательно, в растворе останется 0.05 моль/л недиссоциированных молекул кислоты и 0,05 моль/л ацетат-ионов. Подставив эти значения в расчетную формулу, можно рассчитать концентрацию ионов водорода в растворе: $pH = 4,76$. Добавление 91.0 мл щелочи приводит к появлению в растворе 0,091 моль/л ацетат-ионов и уменьшению концентрации недиссоциированной уксусной кислоты до 0.009 моль/л. $pH = 5.76$. При добавлении 99.9 мл NaOH в растворе останется только 0,1% первоначального количества уксусной кислоты и $pH = 7.76$. Эквивалентное количество щелочи (100,0 мл NaOH) приведет к образованию в растворе 0,1 моль/л ацетат-ионов. Ацетат-ион, являясь слабым основанием, сообщает раствору щелочную реакцию. Для расчета pH раствора используем формулу: $pH = \frac{1}{2} pK_W + \frac{1}{2} pK_{HA} + \frac{1}{2} \lg c$.



После точки эквивалентности pH раствора определяется количеством добавленной щелочи. Избыток щелочи в 0,1 мл при разбавлении до 100,0 мл создает в растворе концентрацию ионов OH^- и $pH = 10.0$. При избытке NaOH в 1,00 мл $pH = 11,00$, а при избытке в 10,0 мл $pH = 12,00$.

Добавлено NaOH, мл	$[CH_3COOH]$	$[CH_3COO^-]$	pH
0,0	0,09868	$1,32 \cdot 10^{-3}$	2,88

9,0	0,091	0,009	3,76
50,0	0,050	0,050	4,76
91,0	0,009	0,091	5,76
99,0	0,001	0,099	6,76
99,9	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,1	7,76
100,0	$7,60 \cdot 10^{-6}$	0,1	8,88
100,1	-	0,1	10,0
101,0	-	0,1	11,0
110,0	-	0,1	12,0

Построенная по этим данным кривая титрования уксусной кислоты раствором NaOH представлена на рис. 1.

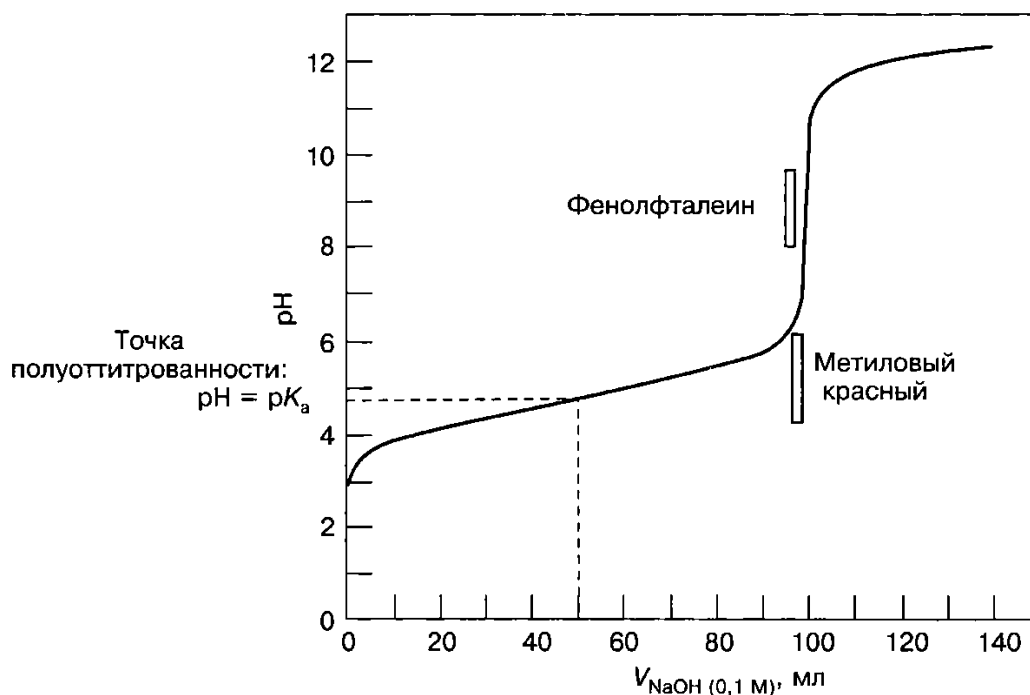


Рис. 1. Кривая титрования 100 мл 0,1 М НАс 0,1 М раствором NaOH

Как видно, pH раствора до точки эквивалентности изменяется плавно, хотя и с более высоким угловым коэффициентом, чем при титровании сильной кислоты. Линия нейтральности пересекается с кривой титрования еще до точки эквивалентности. В области точки эквивалентности (+ 0,1%) наблюдается скачок титрования от pH 7,76 до pH 10,00, а точка эквивалентности находится при pH 8,88.

Характерной особенностью кривых титрования слабых одноосновных кислот является несовпадение точки эквивалентности с точкой нейтральности и расположение точки эквивалентности *в щелочной области*. Скачок титрования 0,1 М CH_3COOH намного меньше, чем хлороводородной или другой сильной кислоты, и составляет всего 2,3 единицы рН вместо 6 единиц при титровании 0,1 М HCl . С уменьшением концентрации кислоты и увеличением температуры скачок уменьшается. Он уменьшается также с уменьшением константы диссоциации кислоты. Считается, что для достаточно высоких концентраций (0,1 М) кислоты с K_{HA} не менее 10^{-6} можно оттитровать с высокой точностью при использовании визуальных индикаторов. Повысить точность при титровании очень слабых кислот можно путем непосредственного построения кривых титрования при помощи рН-метра.

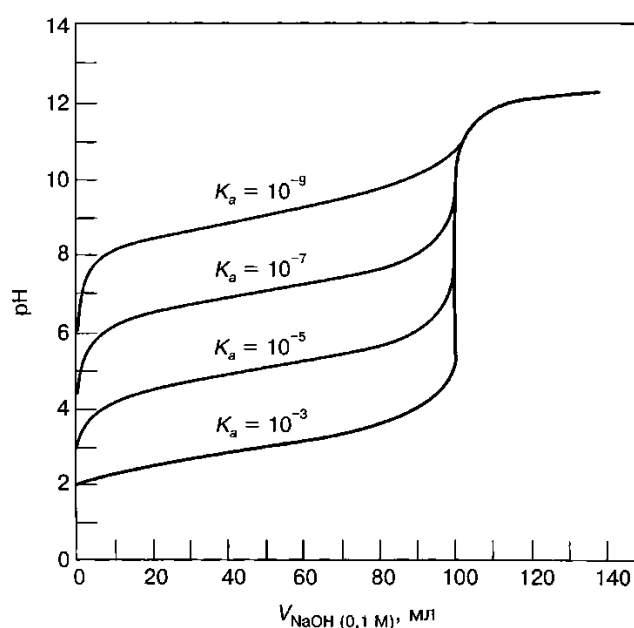


Рис. 2. Кривая титрования 100 мл 0,1 М растворов слабых кислот с разными значениями K_{HA} 0,1 М раствором NaOH

Индикаторы и индикаторные погрешности при титровании слабой кислоты. Рисунок 1 показывает, что интервалы перехода бромтимолового синего и метилового оранжевого не перекрываются скачком титрования уксусной кислоты и, следовательно, для данного титрования оба индикатора непригодны. Наиболее подходящим индикатором для титрования уксусной

кислоты является фенолфталеин, окрашивающий раствор в точке эквивалентности в пурпурный цвет.

Выбор индикатора или оценку его пригодности можно сделать также на основании расчета индикаторных ошибок титрования. При титровании слабой кислоты может возникнуть гидроксидная и кислотная индикаторные ошибки. Если при титровании 0,1 М уксусной кислоты в качестве индикатора взять фенолфталеин с $pT = 9,0$, то гидроксидная ошибка составит 0,02%, что подтверждает пригодность фенолфталеина для данного титрования.

Кислотная, или HA -ошибка, обусловлена наличием в растворе неоттитрованной слабой кислоты. Эта ошибка определяется отношением $\delta_{HA} = [HA] / [A^-]$, где $[HA]$ - концентрация неоттитрованной кислоты; $[A^-]$ - концентрация оттитрованной. $\delta_{HA} = 10^{pK - pT}$. Если ограничить HA -ошибку значением 0,1%, то это будет означать, что доля неоттитрованной кислоты составит 0,001 от общего количества кислоты (или, что в данном случае одно и то же, от количества оттитрованной кислоты): $[HA] / [A^-] \leq 10^{-3}$. $pT \geq pK_{HA} + 3$.

Следовательно, для титрования слабой кислоты будут пригодны только те индикаторы, у которых pT на 3 единицы или больше превышает pK_{HA} . Например, для титрования уксусной кислоты могут быть использованы индикаторы, у которых $pT > 4,76 + 3 = 7,76$, и, следовательно, метиловый оранжевый будет явно не подходящим, как это уже было установлено. Условие для титрования уксусной кислоты удовлетворяет фенолфталеин ($pT = 9,0$). Разумеется, могут быть использованы и многие другие индикаторы, удовлетворяющие этому условию, если гидроксидная ошибка не будет превышать заданного предела.

Ализариновый желтый Р имеет $pT = 11,0$ и с точки зрения условия его можно использовать для титрования уксусной кислоты. Однако гидроксидная ошибка в этом случае составляет 2%, что примерно на порядок превышает обычную погрешность титриметрических определений, и,

следовательно, для данного титрования этот индикатор применять не следует.

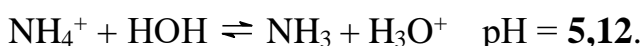
Основные закономерности титрование слабой кислоты сильным основанием.

1. Точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности, а лежит в щелочной области.
2. Скачок титрования значительно меньше, чем при титровании сильной кислоты сильным основанием той же концентрации. В случае титрования 0,1 М раствора уксусной кислоты он составляет примерно 2 ед. рН.
3. Скачок титрования зависит от силы протолитов, чем слабее кислота, тем меньше скачок титрования, очень слабая кислота с константой диссоциации меньше 10^{-8} не имеет скачка на кривой титрования (перегиб), поэтому такие кислоты нельзя оттитровывать прямым методом.
4. С уменьшением концентрации титруемых растворов и с увеличением температуры растворов скачок титрования уменьшается.
5. Для титрования используют индикаторы, рТ которых лежит в щелочной области.

2. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

Рассчитаем кривую титрования 100 мл 0,1 М NH_3 раствором 0,1 М HCl . Начальная точка такой кривой характеризует равновесие в растворе слабого основания. Если титруется аммиак, то рН раствора будет определяться равновесием: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ рН = 11,12. Расчет проводим по формуле $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \lg C_B$

В точке эквивалентности в растворе существует только слабая кислота Бренстеда - NH_4^+ , которая находится в протолитическом равновесии с водой:



После точки эквивалентности рН раствора определяется количеством добавленной кислоты. При добавлении 0,1 мл HCl рН = 4,00. Добавление 1,0 мл кислоты в тот же объем приведет к рН 3,00. Кривая титрования аммиака, построенная по этим данным, представлена на рисунке 3.

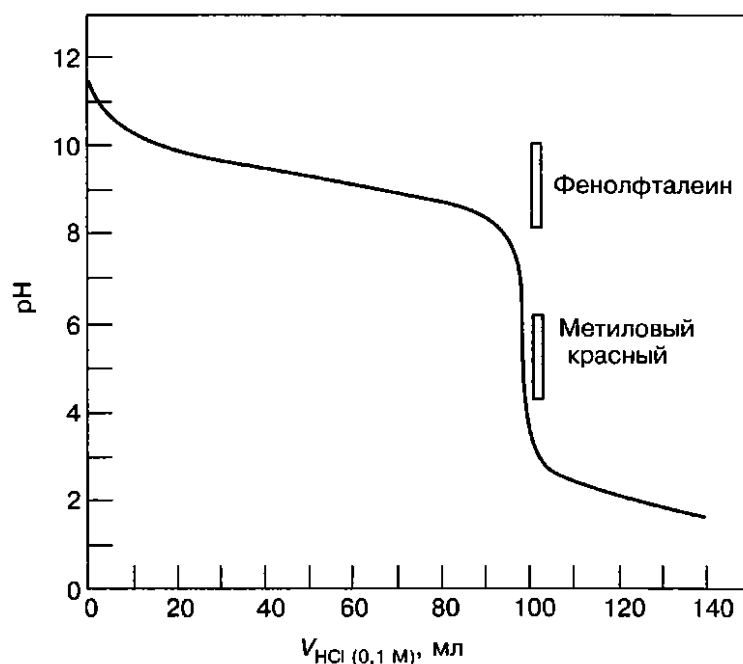


Рис. 3. Кривая титрования 100 мл 0,1 М NH_3 0,1 М раствором HCl

Здесь можно отметить плавное уменьшение рН в ходе титрования и скачок в области точки эквивалентности. Скачок титрования полностью находится в кислой области. Точка эквивалентности расположена при рН 5,12 и, очевидно, не совпадает с точкой нейтральности. Скачок титрования 0,1 М аммиака в пределах $\pm 0,1\%$ от точки эквивалентности находится в пределах рН от 6,25 до 4,00 и составляет примерно 2,3 единицы рН, что намного меньше скачка титрования сильной щелочи (6 единиц рН). Этому интервалу удовлетворяет индикатор метиловый красный.

На рисунке 4 показано, что скачок титрования зависит от силы протолитов. Чем слабее основание, тем меньше скачок титрования, очень слабое основание с константой диссоциации меньше 10^{-8} не имеет скачка на кривой титрования, поэтому такие основания нельзя оттитровывать прямым методом.

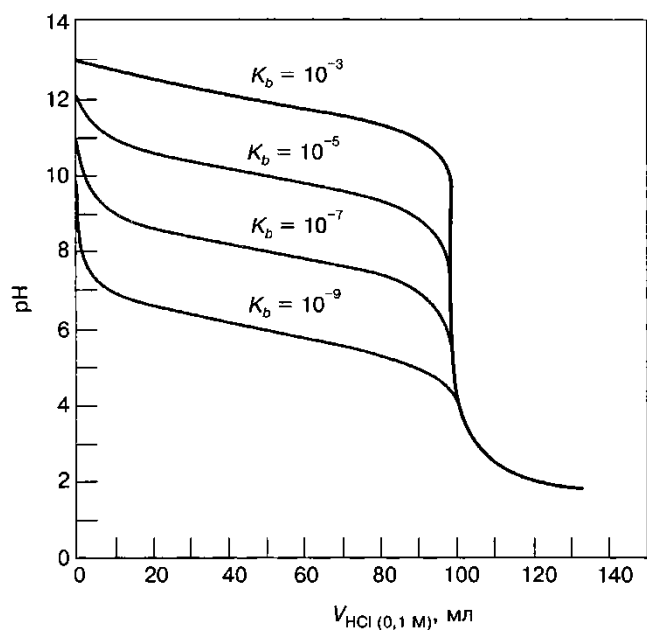


Рис. 4. Кривая титрования 100 мл 0,1 М растворов слабых оснований с разными значениями K_b 0,1 М раствором HCl

Основные закономерности титрования слабого основания сильной кислотой.

1. Точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности, а лежит в кислой области.
2. Скачок титрования значительно меньше, чем при титровании сильного основания сильной кислотой той же концентрации.
3. Чем слабее основание, тем меньше скачок титрования, очень слабое основание с константой диссоциации меньше 10^{-8} не имеет скачка на кривой титрования, поэтому их нельзя оттитровывать прямым методом.
4. С уменьшением концентрации титруемых растворов и с увеличением температуры растворов скачок титрования уменьшается.
5. Для титрования используют индикаторы, рТ которых лежат в кислой области.

3. Титрование слабого основания слабой кислотой и наоборот

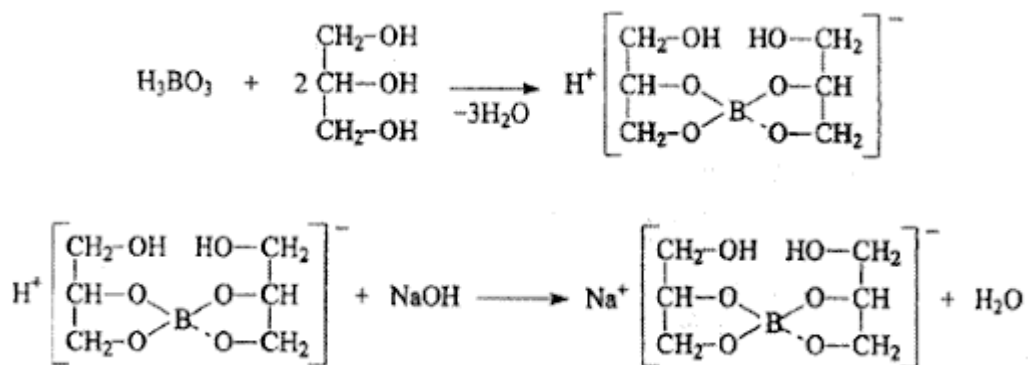
В этом случае не возникает скачок на кривой титрования и титрование невозможно.

4. Титрование смеси кислот

1. Смесь сильных кислот. Сильные кислоты в водных растворах нивелированы по силе на уровне иона гидроксония, поэтому на кривой

титрования наблюдается один скачок рН и кислоты титруются совместно, т.е. можно определить только их суммарное содержание. $[H^+] = C_1 + C_2 + C_3 + \dots$

2. Смесь сильной и слабой кислоты. Если константа диссоциации слабой кислоты мала, но не меньше, чем 10^{-7} , то при титровании такой смеси на кривой титрования наблюдается два скачка рН. Кислоты в этом случае титруются отдельно. Пример, определение соляной и борной кислот при совместном присутствии. Константа диссоциации борной кислоты $6 \cdot 10^{-10}$, поэтому борная кислота не должна титроваться. В этом случае используют конкурирующую реакцию борной кислоты с многоатомными спиртами (глицерин, глюкоза, манит). В результате бор образует комплекс и входит во внутреннюю координационную сферу, а ионы водорода – во внешнюю.



Получается одноосновная комплексная кислота, у которой константа диссоциации примерно 10^{-6} . Поэтому появляется возможность оттитровать борную и соляную кислоты отдельно. С индикатором метиловым оранжевым титруется соляная кислота, с фенолфталеином титруются обе кислоты, содержание борной кислоты узнаем по разности двух титрований. Или можно добавить фенолфталеин, когда титрование соляной кислоты уже окончено, и оттитровать комплекс борной кислоты отдельно.

3. Смесь слабых кислот. Если константы кислотности слабых кислот $\geq 10^{-7}$ и значительно отличается друг от друга (если $K_{HA1} / K_{HA2} \geq 10^4$), тогда наблюдается несколько скачков на кривой титрования (если таких кислоты две – два скачка, три – три скачка и т.д.) и в этом случае кислоты титруются отдельно. Если же константы диссоциации кислот различаются незначительно, то происходит совместное титрование кислот.

5. Титрование многоосновных кислот

Основные закономерности:

1. При титровании многоосновных кислот наблюдается несколько точек эквивалентности. Число точек эквивалентности равно основности кислоты.
2. Титрование многоосновной кислоты до кислой соли, т.е. до амфолита, возможно, если соотношение ступенчатых констант диссоциации $\geq 10^4$.
3. Титрование многоосновной кислоты до средней соли, т.е. до заряженного основания, возможно, если константа диссоциации по последней ступени $> 10^{-7}$.

На рисунке 5 приведен пример кривой титрования двухосновной кислоты, а также формулы для расчета pH на различных участках этой кривой.

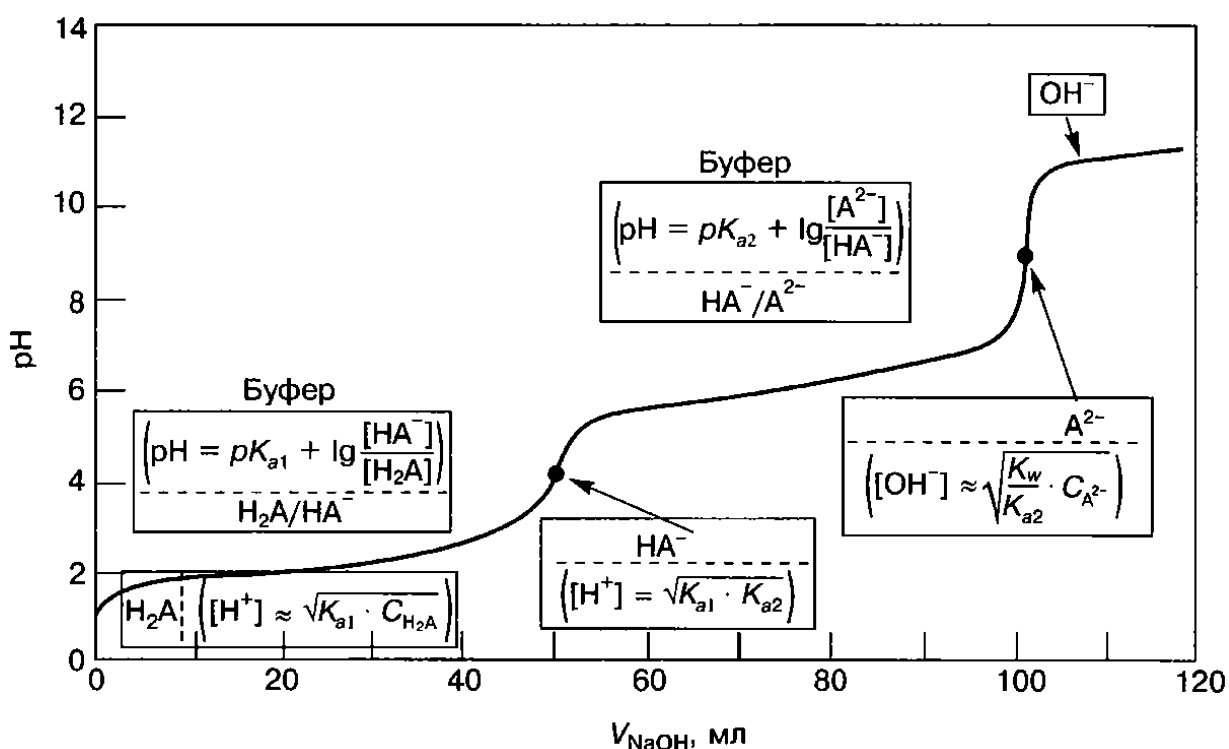


Рис. 5. Кривая титрования двухосновной кислоты H_2A гидроксидом натрия

По ступеням можно титровать и трехосновные кислоты, но величина K_3 таких кислот обычно слишком мала для того, чтобы в третьей точке эквивалентности наблюдался скачок. Например, у фосфорной кислоты $pK_1 =$

2,12; $pK_2 = 7,21$ и $pK_3 = 12,38$. Кривая титрования имеет два четко выраженных скачка титрования. Первый скачок соответствует достижению первой точки эквивалентности, когда кислота оттитровывается по первой ступени ($pH = 4.67$), второй скачок характеризует конец титрования кислоты по второй ступени $pH = 9.80$. Участок кривой титрования фосфорной кислоты, соответствующий диссоциации по третьей ступени, рассчитывается аналогично ($pH = 12.66$), однако в области третьей точки эквивалентности скачка не наблюдается, так как константа диссоциации фосфорной кислоты по третьей ступени очень мала ($4,2 \cdot 10^{-13}$). При необходимости оттитровать фосфорную кислоту по третьей ступени диссоциации в раствор вводят $CaCl_2$, в результате чего образуется малорастворимый $Ca_3(PO_4)_2$: $2H_3PO_4 + 3Ca^{2+} = Ca_3(PO_4)_2 + 6H^+$,

а выделившийся H^+ титруют обычным методом. Таким образом, фосфорную кислоту можно оттитровать как одноосновную, если в качестве индикатора взять метиловый оранжевый, и как двухосновную, если использовать фенолфталеин.