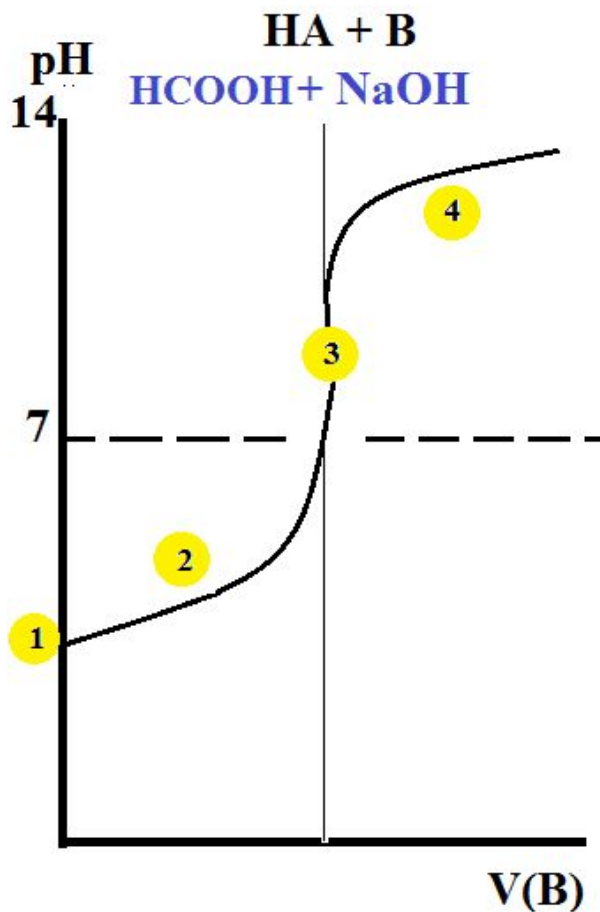


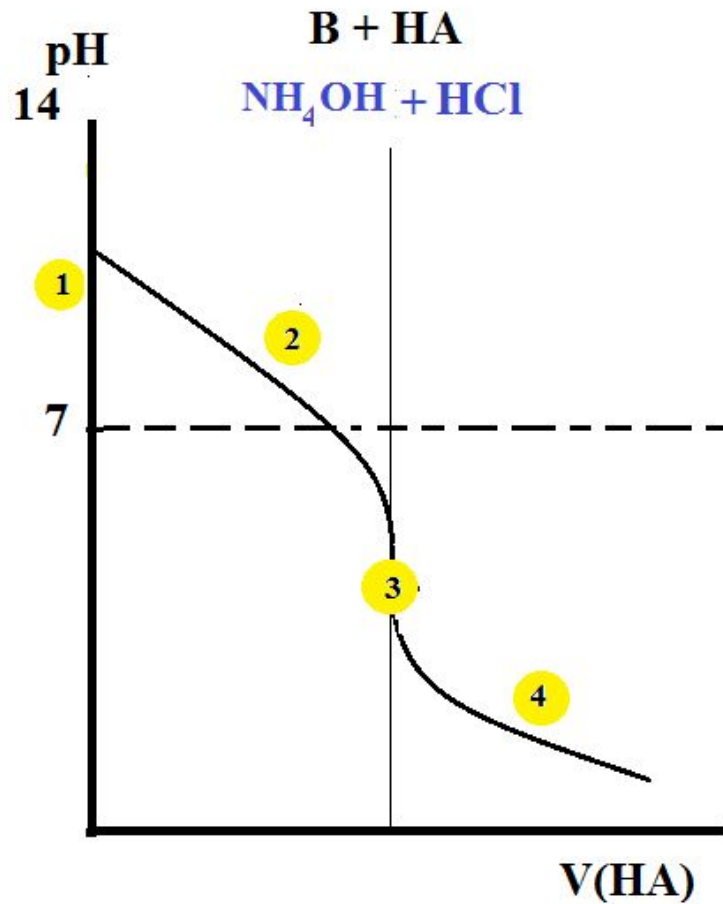
Аналитическая химия
Лекция 4
Кислотно-основное титрование



Кривая титрования слабых одноосновных протолитов



слабая кислота

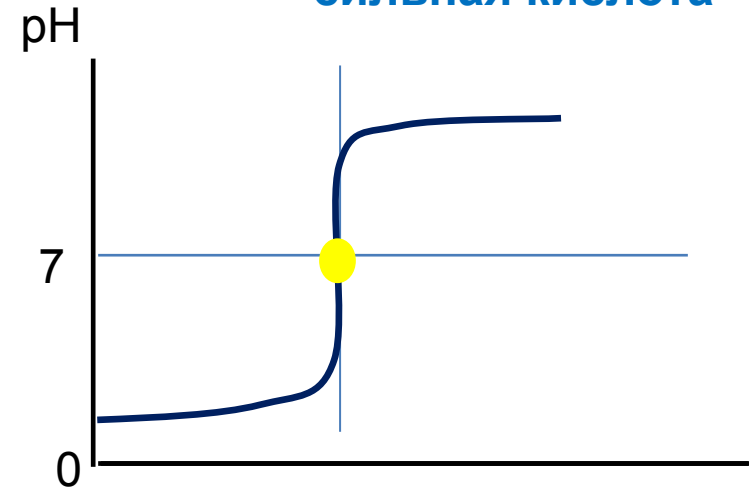


слабое основание

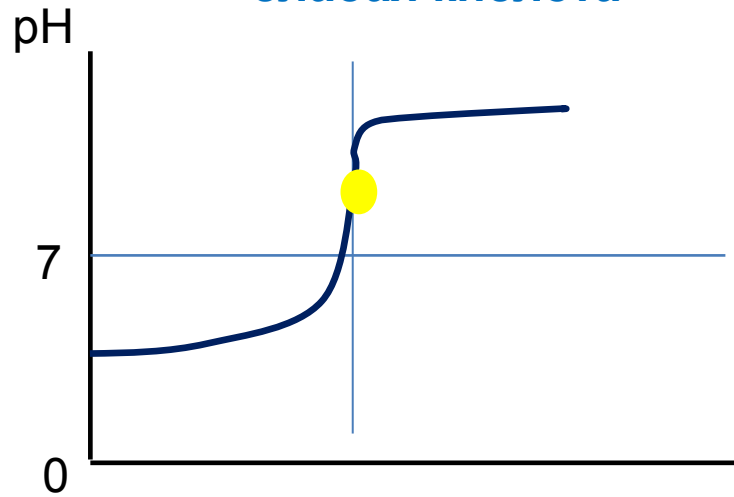


Итак, подведем итог:

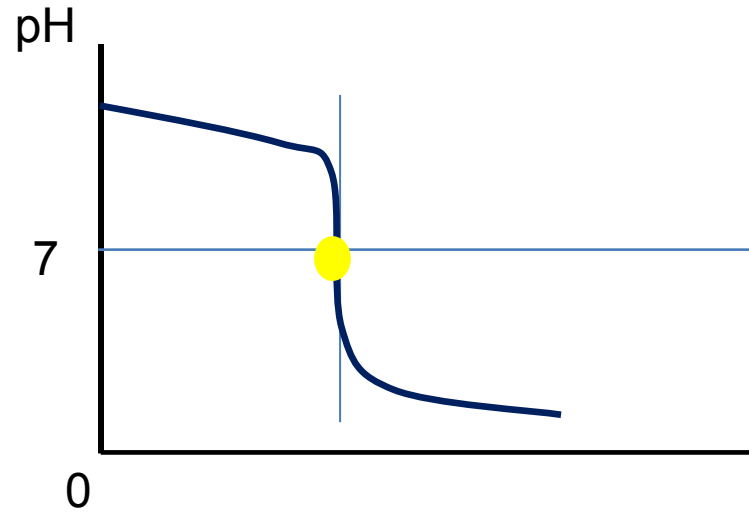
сильная кислота



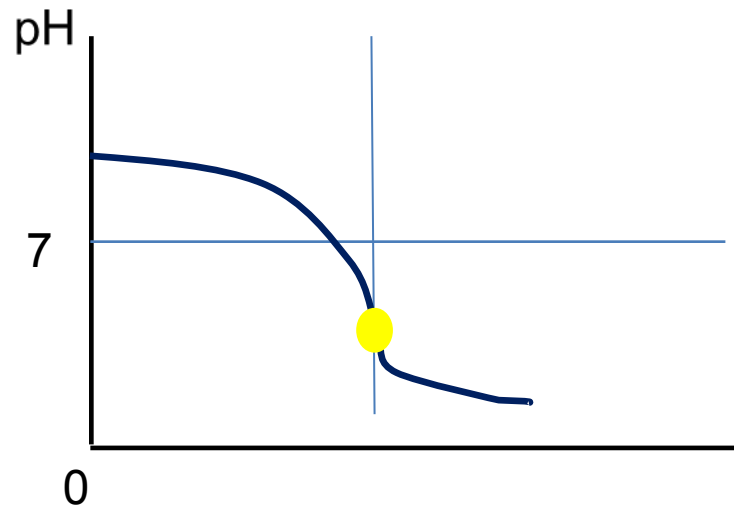
слабая кислота



сильное основание

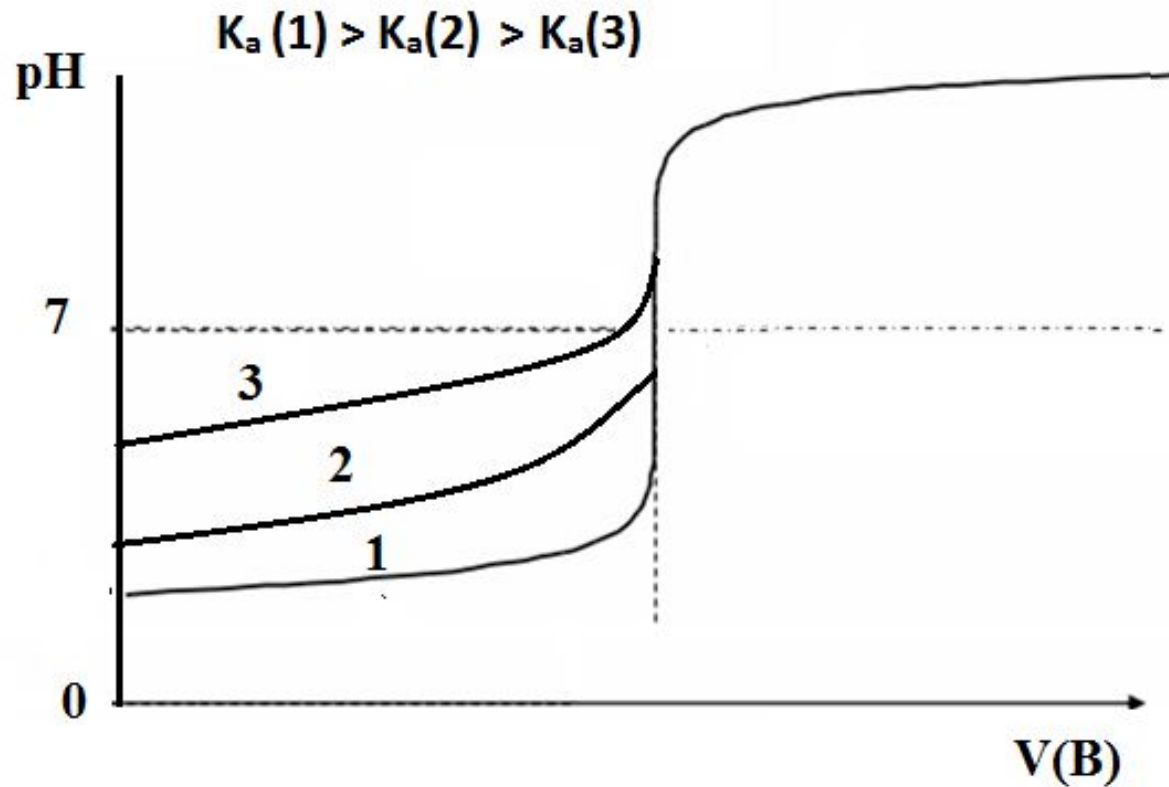


слабое основание



Факторы, влияющие на величину скачка на кривой титрования

1. Сила титруемых протолитов

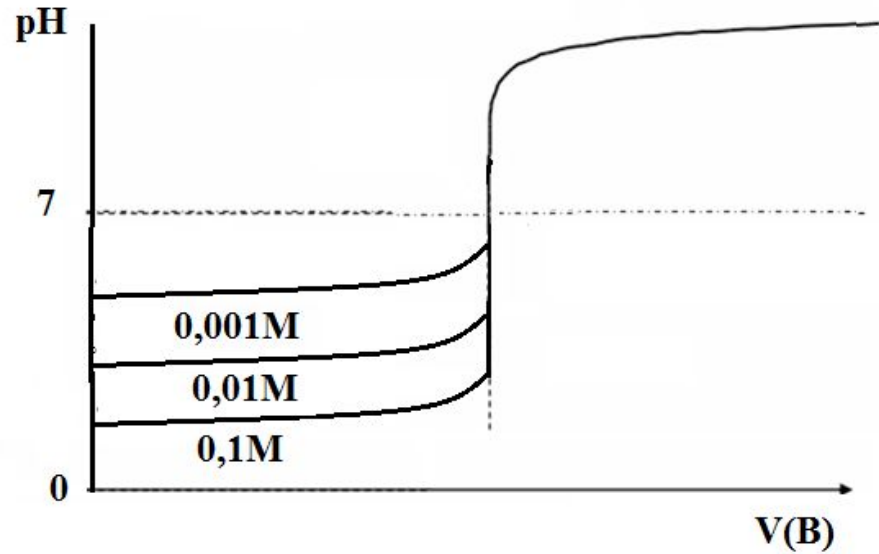


Если константа диссоциации титруемого протолита ($K_{\text{дисс}}$) меньше, чем 10^{-8} , то скачка на кривой титрования не будет. $K_{\text{дисс}} < 10^{-8}$



2. Концентрация титруемого протолита

Если концентрация титруемого протолита меньше, чем 10^{-4} М, то скачка на кривой титрования не будет



3. Температура раствора влияет на $K_{\text{дисс}}$

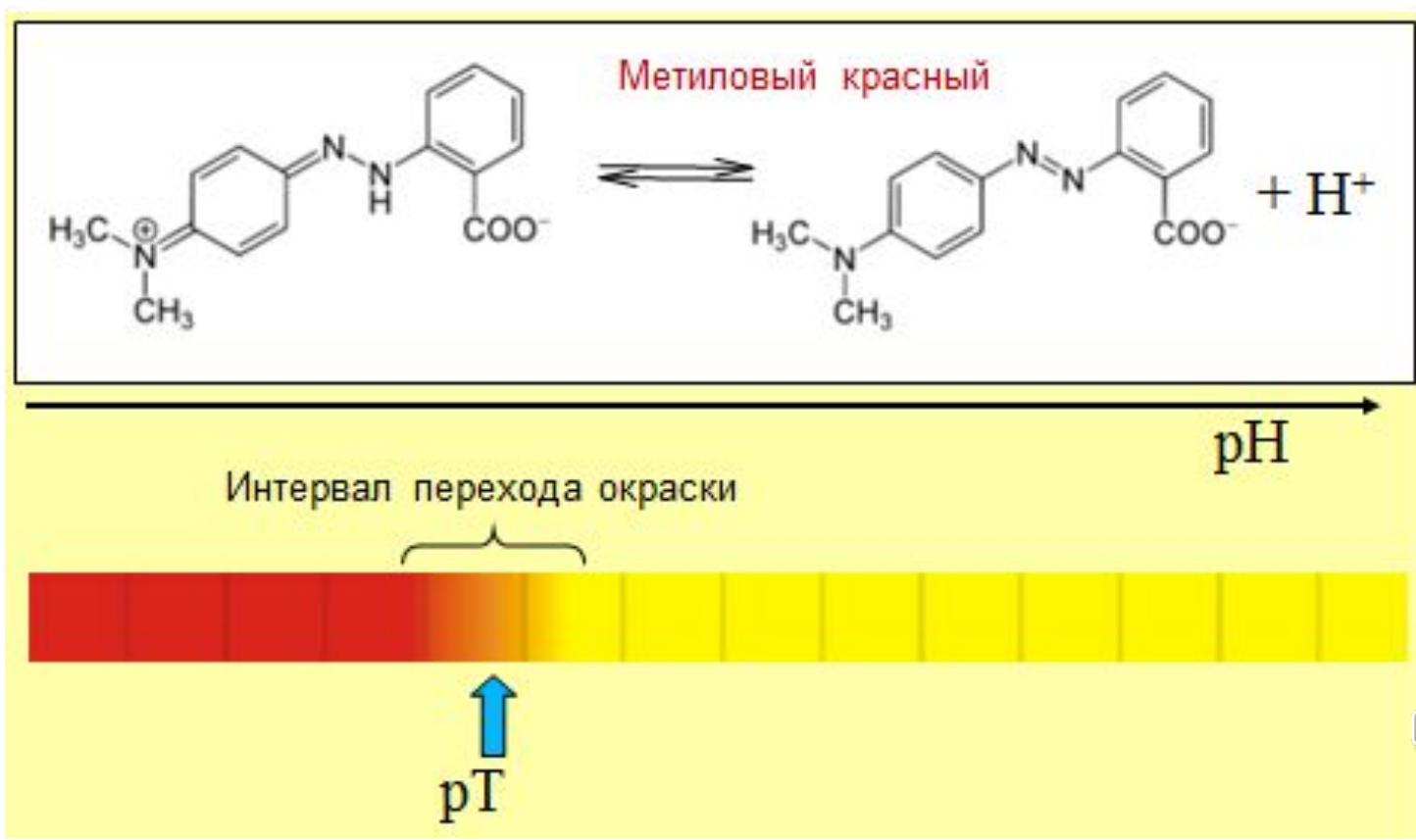
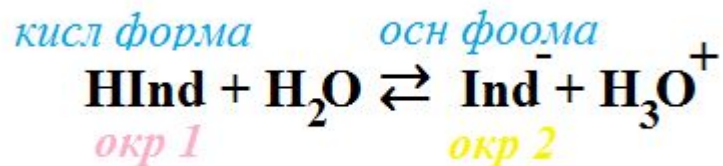
4. Ионная сила раствора влияет на $K_{\text{дисс}}$

4. Природа растворителя. От константы автопротолиза растворителя зависит шкала кислотности и $K_{\text{дисс}}$ протолитов

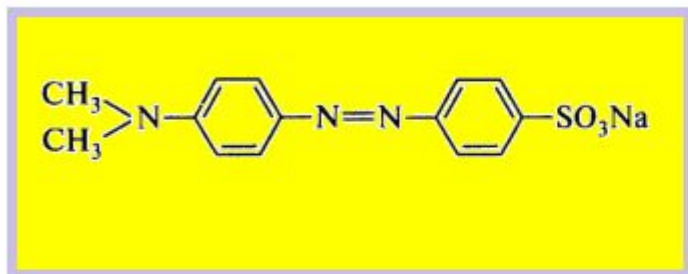


Индикация КТТ в кислотно-основном титровании

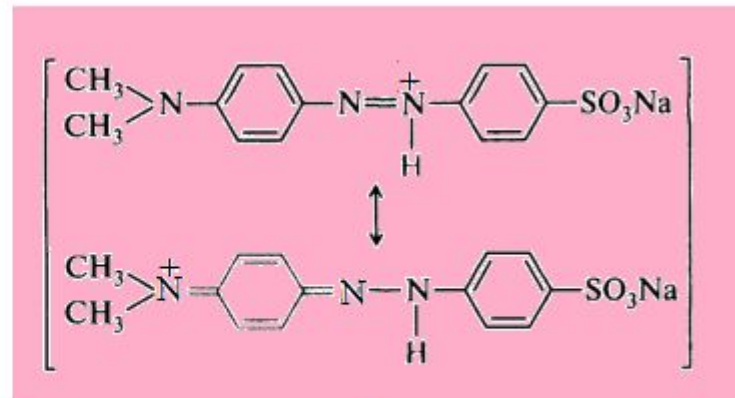
Кислотно-основные индикаторы – слабые органические кислоты/основания, протонированная и депротонированная формы которых имеют различные окраски



Метиловый оранжевый



pH > 4



pH

1

2

3

4

5

6

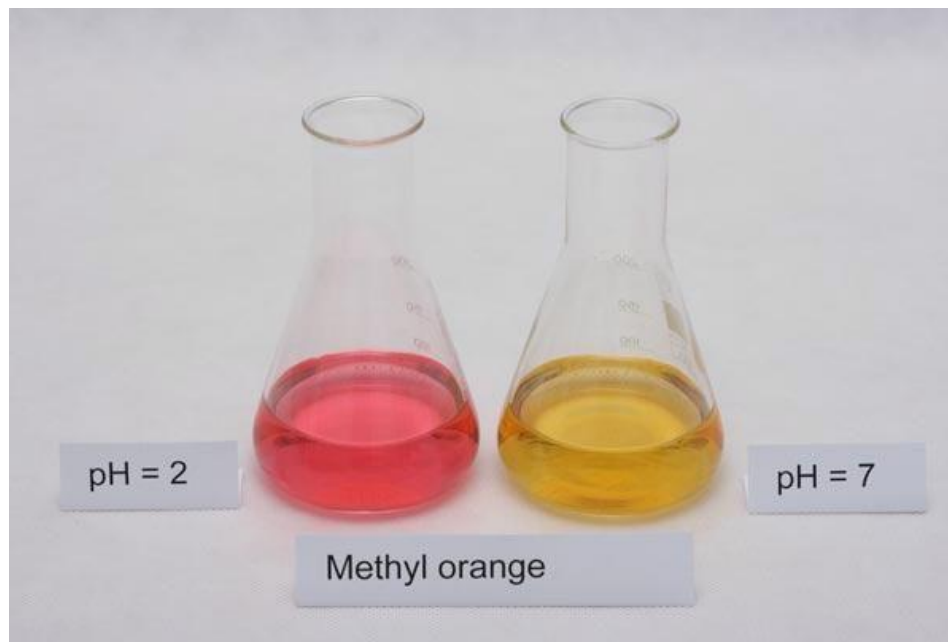
7

8

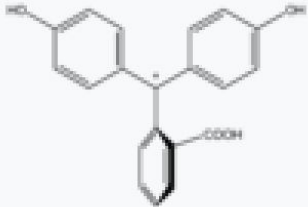
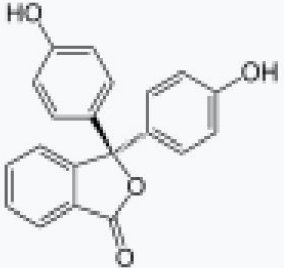
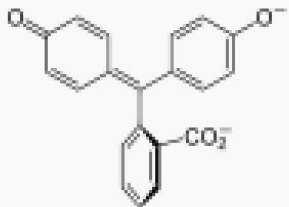
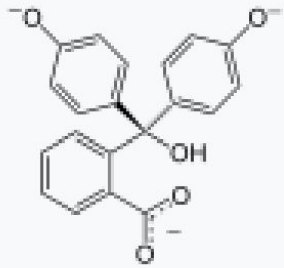
9

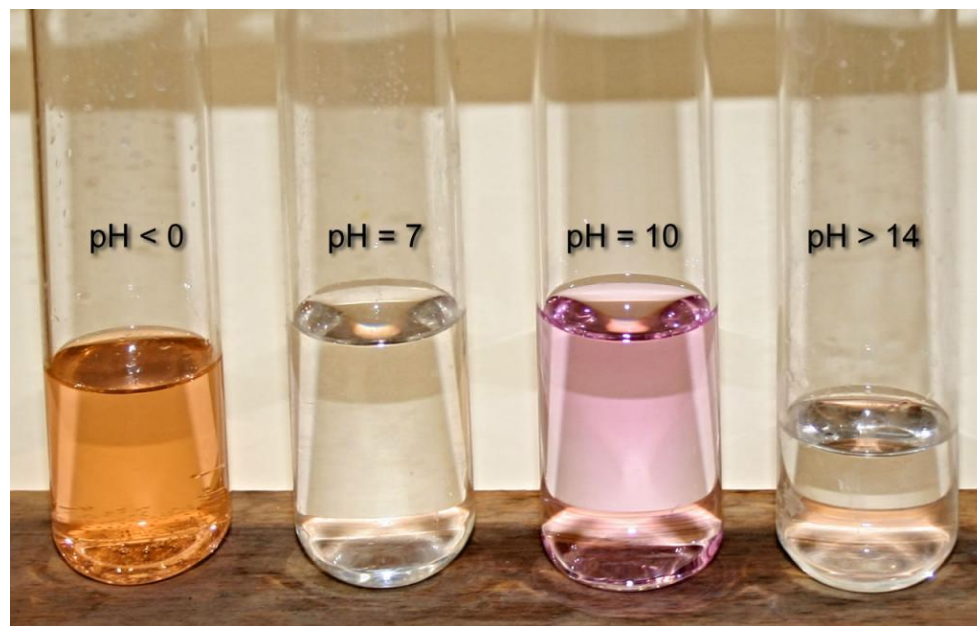
10

11



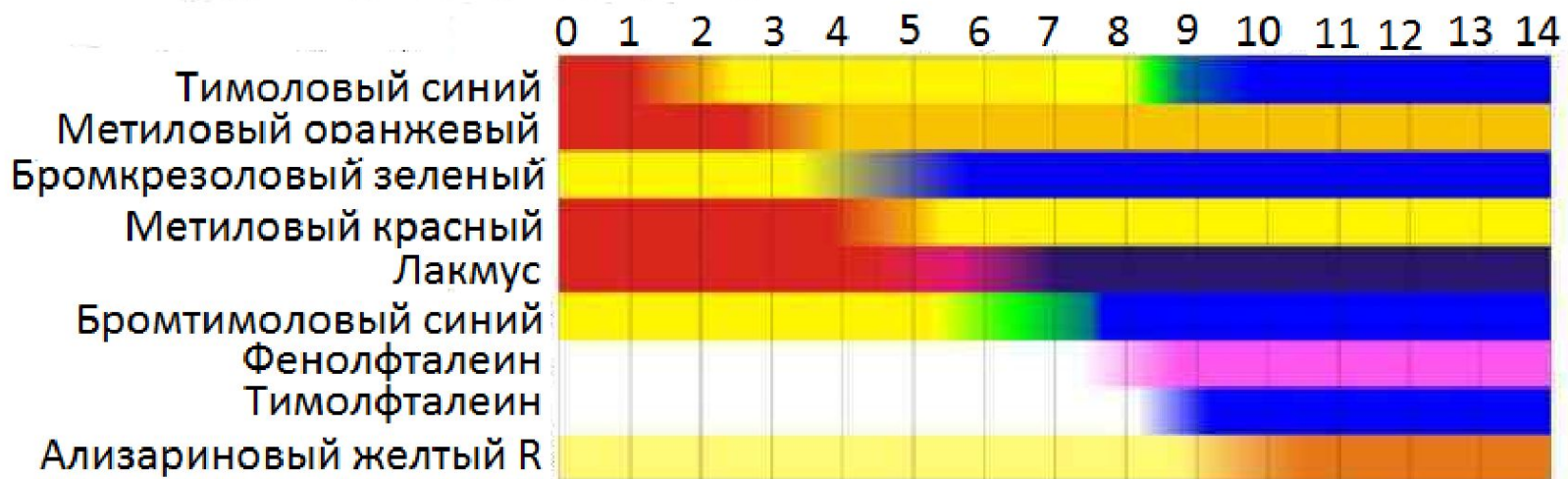
ФЕНОЛФТАЛЕИН – ОДНОЦВЕТНЫЙ К-О ИНДИКАТОР

H_2In	In	In^{2-}	$In(OH)^{3-}$
			
0-3	4-7	8-10	12-14
сильнокислая	слабокислая и нейтральная	щелочная	сильнощелочная



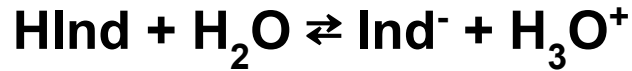
Кисотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал изменения окраски, ΔpH	Показатель титрования, pT
Метиловый оранжевый	3,1– 4,4	4,0
Метиловый красный	4,4 – 6,2	5,5
Метиловый желтый	2,4 – 4,0	3,0
Фенолфталеин	8,2 – 9,8	9,0
Тимолфталеин	9,3 – 10,5	9,6
Феноловый красный	6,4 – 8,2	7,5
Тимоловый синий	8,0 – 9,6	9,2
Бромтимоловый синий	6,0 – 7,6	7,3
Бромкрезоловый зеленый	3,9 – 5,4	4,5
Бромкрезоловый пурпурный	5,2 – 6,8	6,0



Интервал pH перехода окраски индикатора

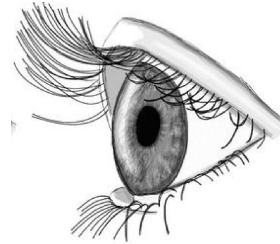
ΔpH – интервал значений pH, в котором глаз фиксирует переходную окраску индикатора



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}]}; \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind})}$$

$$\frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind})} \geq \frac{10}{1}, \text{ то окраска HInd}$$

$$\frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind})} \leq \frac{1}{10}, \text{ то окраска Ind}$$



Таким образом, переходная окраска индикатора ощущается глазом в интервале pH:

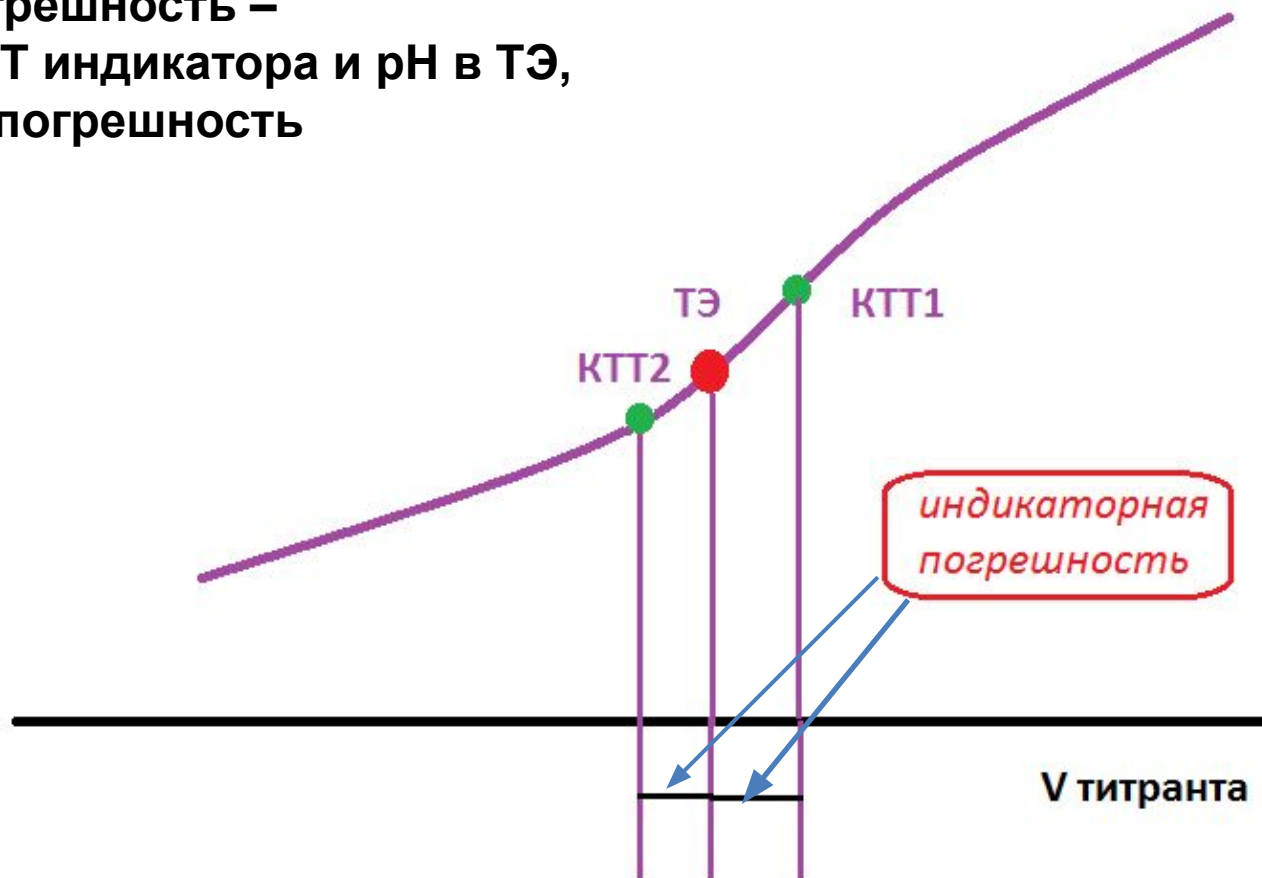
$$\Delta\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

pT – показатель титрования (середина области перехода окраски), точка, в которой происходит изменение окраски индикатора



Индикаторная погрешность

Индикаторная погрешность –
разность между pT индикатора и pH в ТЭ,
систематическая погрешность



Требования, предъявляемые к индикаторам:

- ✓ Высокое светопоглощение – концентрация индикатора должна быть мала
- ✓ Переход окраски индикатора должен быть контрастным

Правило выбора индикатора:

- ✓ Интервал рН перехода окраски индикатора (ΔpH) должен быть в пределах скачка титрования или частично с ним перекрываться.
- ✓ рТ индикатора должен быть внутри скачка титрования и как можно ближе к ТЭ.



Практическое применение метода к-о титрования. Примеры

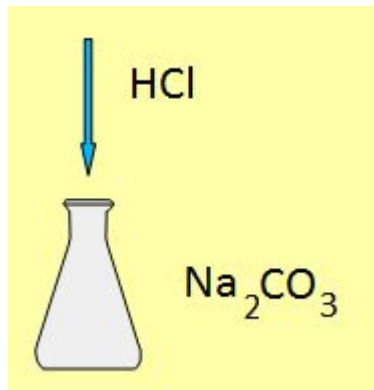
1. Прямое титрование Титрование соды (Na_2CO_3)

Константы диссоциации

угольной кислоты

$$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

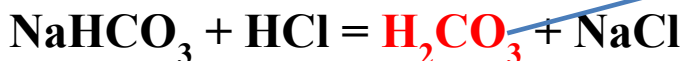


1 ступень титрования:

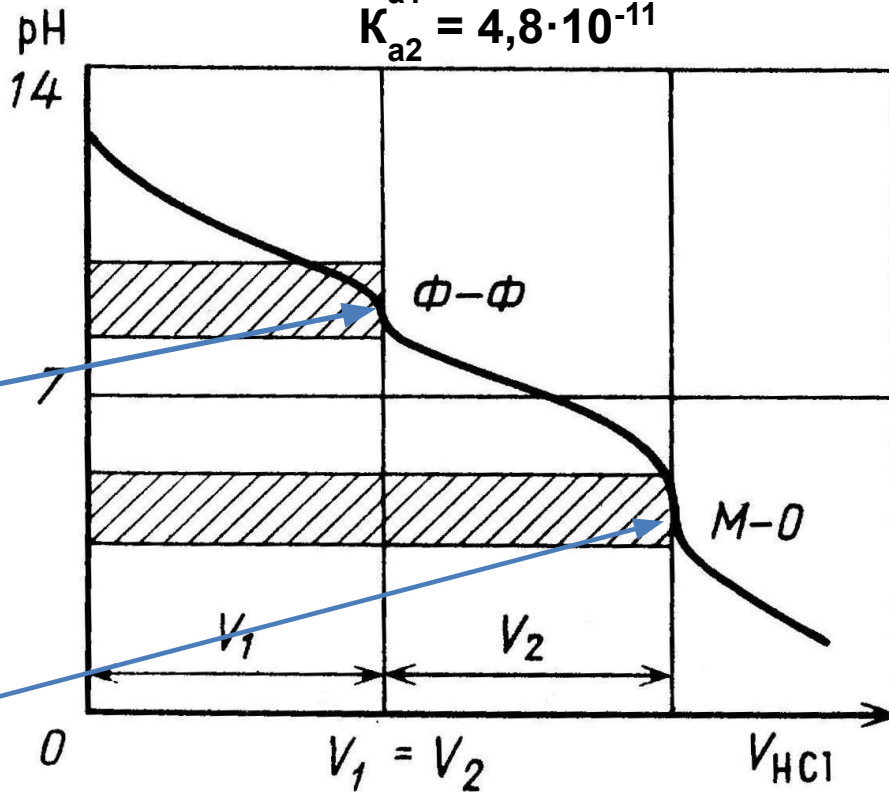


$$n(1|1 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = n(1|1 \text{ HCl})$$

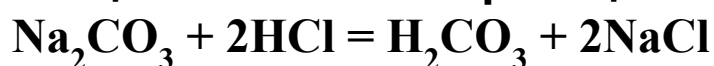
2 ступень титрования:



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



Общая химическая реакция:

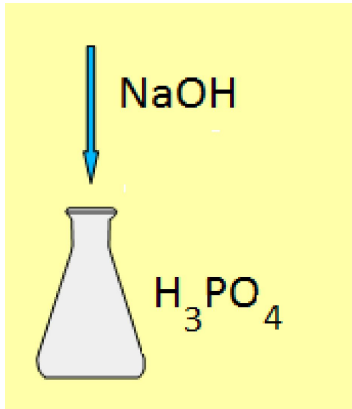


$$n(1|2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = n(1|1 \text{ HCl})$$

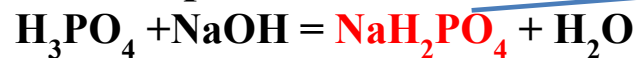


Прямое титрование. Титрование фосфорной кислоты

Константы диссоциации фосфорной кислоты:
 $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$



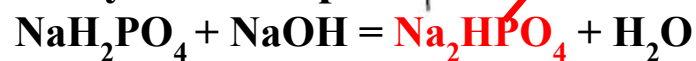
1 ступень титрования:



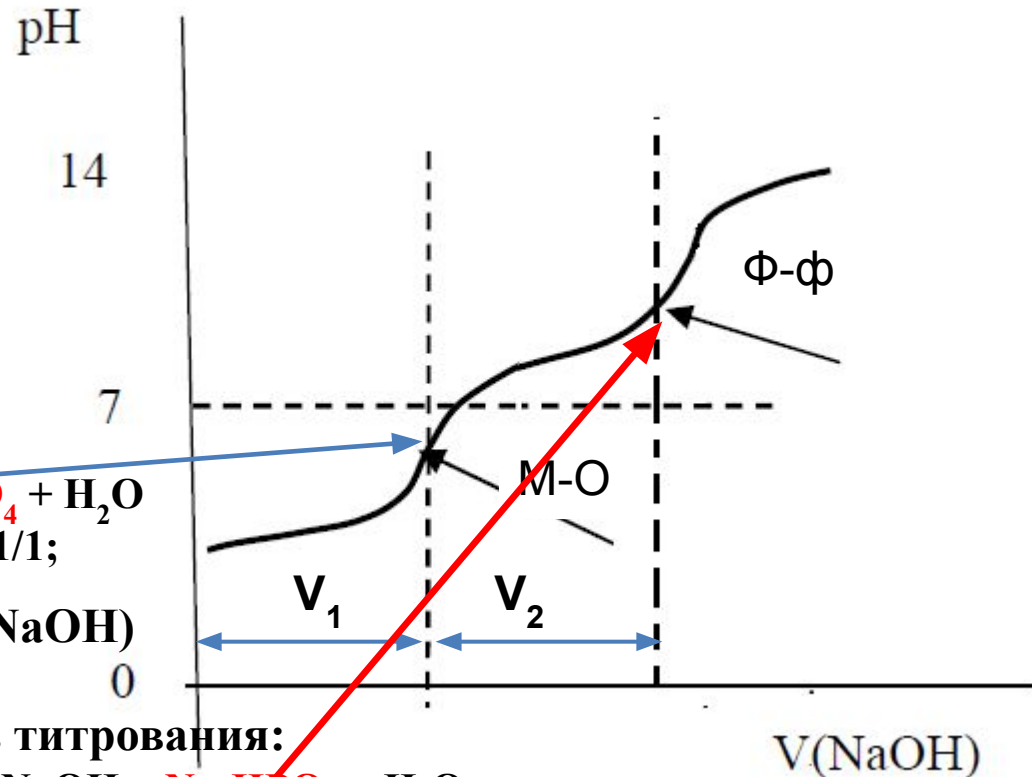
$$f_{\text{экв}}(H_3PO_4) = 1/1;$$

$$n(1|1 H_3PO_4) = n(1|1 NaOH)$$

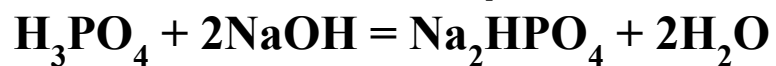
2 ступень титрования:



$$f_{\text{экв}}(NaH_2PO_4) = 1/1$$



Общая химическая реакция:



$$n(1|2 H_3PO_4) = n(1|1 NaOH)$$

