

Лекции 21-22
Метод кислотно-основного
титрования



План

1. Сущность кислотно-основного титрования. Индикаторы кислотно-основного титрования.
2. Кривые титрования.
3. **Ошибки кислотно-основного титрования**
4. **Применение методов кислотно-основного титрования.**

1. Сущность кислотно-основного титрования.

- В основе метода лежит реакция взаимодействия между кислотой и основанием, то есть реакции нейтрализации:



Индикаторы кислотно-основного титрования.

Для обнаружения точки эквивалентности в титриметрическом анализе применяют *индикаторы* (от лат. *Indicare*- показывать, обнаруживать).

Индикатор – вещество, которое проявляет видимое изменение в точке эквивалентности (ТЭ) или вблизи ее.

В идеальном случае индикатор присутствует в достаточно малой концентрации, чтобы в интервале его перехода не затрачивалось существенное количество титранта. Резкое видимое изменение окраски индикатора соответствует конечной точке титрования (КТТ)

Классификация индикаторов

По способу установления КТТ (ТЭ) различают *безиндикаторные* и *индикаторные титриметрические методы*.

В безиндикаторных методах конец реакции титрования устанавливают по внешнему аналитическому эффекту (сигналу), обусловленному химическим взаимодействием определяемого вещества и титранта при концентрациях соответствующих ТЭ.

Внешний эффект может заключаться в изменении, возникновении или исчезновении окраски титруемого раствора, образовании или растворении малорастворимого соединения и



Однако в большинстве случаев окончание реакции титрования не сопровождается внешним эффектом. Для регистрации ТЭ (КТТ) в таких титрованиях используют **вещества индикаторы (указатели)**, претерпевающие какое-либо легко различимое изменение (перемена окраски, люминисценция, выпадение в осадок) при изменении концентрации одного из компонентов в растворе.



- Титриметрические методы, использующие индикаторы, называют **индикаторными**.
- В индикаторных методах ТЭ может не совпадать с КТТ, так как индикатор может изменить окраску не точно в МЭ, а до или после этого момента, что приводит к индикаторной погрешности метода.
- По технике применения различают **внутренние и внешние** индикаторы.
- Внутренние индикаторы непосредственно вводят в титруемый раствор.
- Внешние индикаторы применяют тогда, когда нельзя использовать внутренние. С помощью внешних индикаторов полноту оттитрования проверяют в пробах (каплях), последовательно отбираемых из титруемого раствора на часовое стекло или фарфоровую пластинку.



По обратимости возникновения или исчезновения внешнего эффекта реакции различают **обратимые и необратимые** индикаторы.

Обратимые индикаторы - это соединения, способные существовать в двух или более формах, причем переход одной формы в другую обратим. Большинство известных индикаторов относятся к этому типу.

Необратимые индикаторы - это соединения, которые разрушаются при введении избытка реагента и окраска которых не восстанавливается добавлением анализируемого раствора. Тот же метиловый оранжевый может быть примером необратимого индикатора в окислительно-восстановительных реакциях.

Индикаторы различают **по типу реакции титрования**, для регистрации окончания которой их применяют.

Индикаторные системы



Кислотно-основные индикаторы

Для объяснения природы изменения окраски индикаторов при изменении рН раствора предложены различные теории, наиболее известными из которых являются: *ионная, хромофорная и ионно-хромофорная.*

Согласно ионной теории индикаторов, созданной в 1894 г. В. Оствальдом **индикаторы** – это слабые органические кислоты (или основания), у которых недиссоциированные молекулы и образуемые ими ионы имеют различную окраску. Поэтому они носят общее название кислотно-основных индикаторов.



Индикаторы, обладающие свойством присоединять протоны, называются основными и обозначаются IndOH, где Ind⁺ - катион индикатора. Они диссоциируют по схеме:



Индикаторы, отдающие H⁺, называются кислотными и обозначаются HInd. Молекулы таких индикаторов играют роль донора протонов.



Например, для фенолфталеина HInd:



б/цветн. малиновый цвет

Достаточно к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить немного щелочи, как введенные ионы OH⁻ станут связывать H⁺ с образованием H₂O:



При этом равновесие диссоциации индикаторов сместится вправо и накопление анионов Ind^- вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет. Если, к раствору фенолфталеина прилить несколько капель кислоты, то повышение концентрации H^+ будет подавлять диссоциацию молекул индикатора. Равновесие сместится влево и раствор обесцветится.

Таким образом, переход одной окраски индикатора в другую происходит под влиянием H^+ и OH^- - ионов, т.е. зависит от pH раствора.



Каждый индикатор, используемый в реакции нейтрализации, характеризуется определенным интервалом перехода окраски.

Под **интервалом перехода окраски индикатора**, принято понимать область значений рН раствора, в пределах которой данный индикатор меняет свою окраску.



Недостатки ионной теории индикаторов

- а) Она констатирует различие окрасок кислой и основной форм, но не объясняет природы наличия и изменения самой окраски.
- б) Она не связывает окраску индикаторов с их строением.
- в) Согласно ионной теории, переход одной формы индикатора в другую должен происходить как ионная реакция. Известно, что ионные реакции протекают быстро, практически мгновенно. Однако в ряде случаев кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску не мгновенно, а во времени, что не укладывается в рамки ионной теории.

Хромофорная теория кислотно-основных индикаторов.

Наличие окраски кислотно-основных индикаторов, являющихся органическими соединениями, обусловлено присутствием в молекулах индикаторов хромофорных групп, или хромофоров (носителей цветности). В роли хромофорных групп могут выступать такие группировки атомов и связей, как $-N=N-$, $=C=S$, $-N=O$, $=C=O$, хиноидные структуры и некоторые другие.

- На окраску индикатора также влияет присутствие других группировок – ауксохромов ($-OH$, $-NH_2$ и их производные $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$ и т. п.)

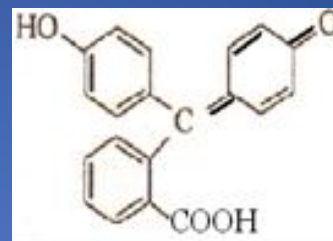
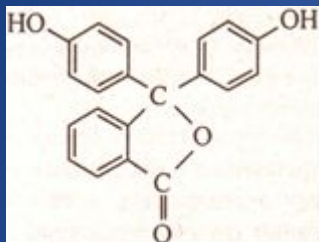
Они сами не сообщают окраску индикатором, не обладают свойством ее усиливать.

- При изменении среды раствора или при диссоциации хромофоры могут перегруппировываться. Перемена окраски у индикаторов - результат изменений в их внутреннем строении.
- У **одноцветных** индикаторов окраска меняется с появлением или исчезновением хромофоров.
- У **двухцветных** эти изменения обусловлены превращением одних хромофоров в другие.

Предполагается, что индикаторы в растворе могут присутствовать в разных таутомерных формах, находящихся в равновесии. В кислой среде доминирует одна таутомерная форма индикатора с какой-то хромофорной группой, а в щелочной - другая таутомерная форма индикатора с иной хромофорной группой. Разные хромофорные группы придают неодинаковую окраску таутомерным формам индикатора.

Типичный одноцветный индикатор - **фенолфталеин**. При $\text{pH} < 8$ молекулы его не содержат хиноидной группировки и поэтому бесцветны. Однако при действии щелочи на фенолфталеин ($\text{pH} 8 - 10$) получается двухзамещенная соль, содержащая хиноидную группировку и окрашенная в малиновый цвет.

Согласно хромофорной теории, предполагается, что в водном растворе фенолфталейна устанавливается равновесие:

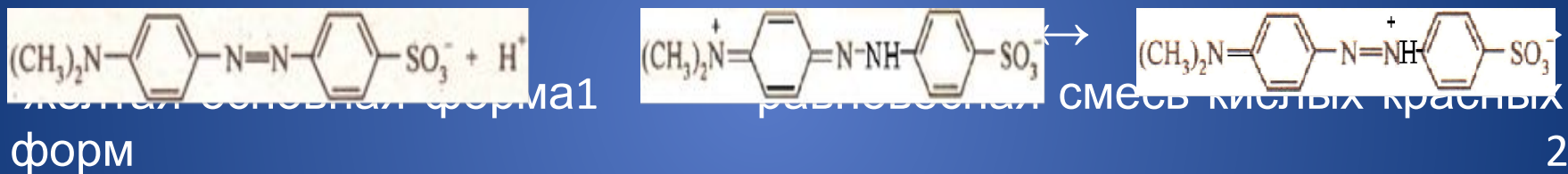


бесцветная форма 1 красно-фиолетовая форма 2

Таутомерная форма 1 не имеет хромофорной группы и поэтому бесцветна, тогда как таутомерная форма 2 обладает хиноидным хромофором и поэтому окрашена в красный цвет.

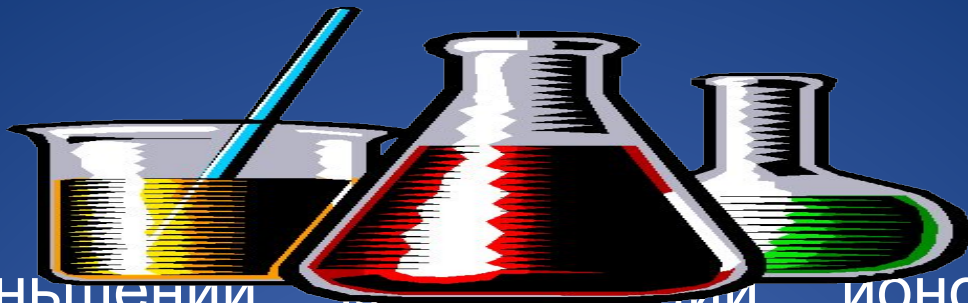


Индикатор метиловый оранжевый является натриевой солью диметиламиноазобензолсульфокислоты $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$. В водном растворе анион этой кислоты присоединяет протон и переходит в кислоту, которая подвергается превращению по схеме:



После понижения рН раствора до некоторого значения рН₁ раствор принимает красную окраску.

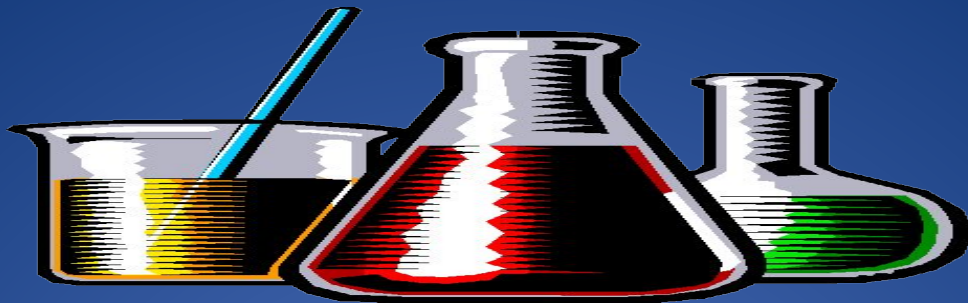




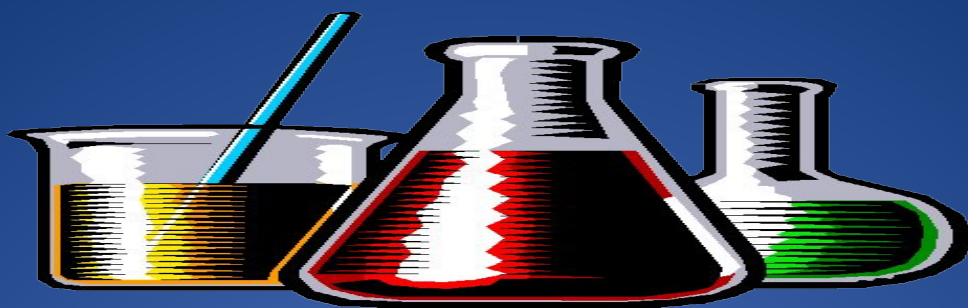
При уменьшении концентрации ионов водорода равновесие, напротив, смещается влево - в сторону основной желтой формы 1 и после увеличения pH раствора до некоторого значения pH_2 раствор окрашивается в желтый цвет.

В интервале от pH_1 до pH_2 происходит изменение цвета раствора.

Таким образом, во-первых, все кислотно-основные индикаторы обладают выраженными кислотно-основными свойствами и, во-вторых, цвет кислой и основной форм - различный, что обусловлено либо наличием неодинаковых хромофоров у той и другой формы, либо отсутствием хромофорной группы у одной из форм (бесцветная форма).

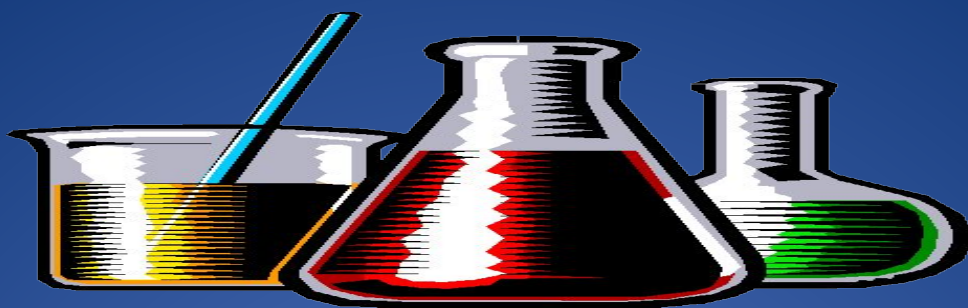


Вывод: в растворах кислотно-основных индикаторов одновременно происходят как равновесные процессы, обусловленные диссоциацией молекул, так и равновесные процессы, связанные с перегруппировкой одних форм индикаторов в другие, отличающиеся своим строением, и изменение цвета индикатора зависит от смещения этих равновесий.

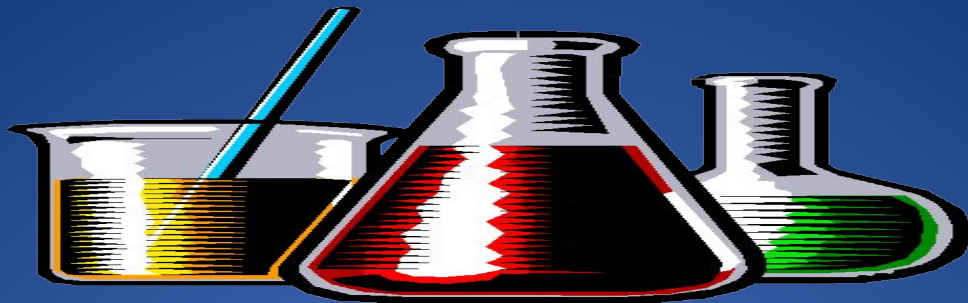


Для каждого кислотно-основного индикатора существует такой интервал изменения рН раствора, в котором происходит изменение окраски индикатора.

Интервал перехода кислотно-основного индикатора - это область концентрации ионов водорода, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, интенсивности окраски индикатора, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм индикатора.



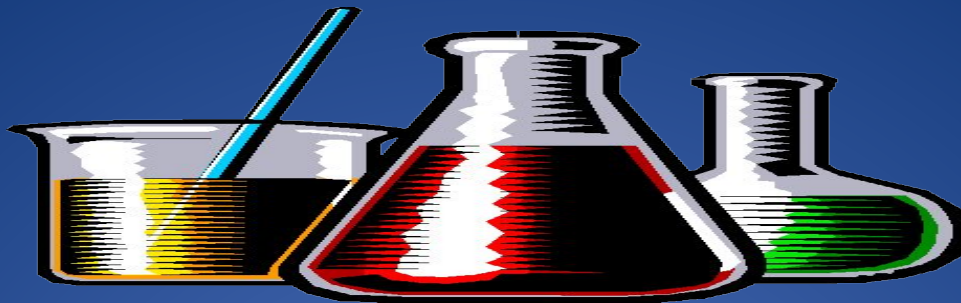
индикатор	pH	область перехода	окраска	
			кислотной формы	щелочной формы
Тимоловый синий	1,5	1,2 - 2,8	красный	желтый
Метилоранжевый	3,7	3,1 – 4,4	розовая	оранжево-желтая
Бромкрезоловый зеленый	4,7	3,8 – 5,4	желтая	синяя
Метилоранжевый	5,1	4,6 – 6,0	красная	желтая
Лакмус	6,5	5,0 – 8,0	красная	синяя
Бромтимоловый синий	7,0	6,0 – 7,6	желтая	синяя
Феноловый красный	7,9	6,8 – 8,4	желто – оранжевая	красная
Тимоловый синий	8,9	8,0 – 9,6	желтая	синяя
Фенолфталеин	9,4	8,0 – 10,0	бесцветная	малиновая



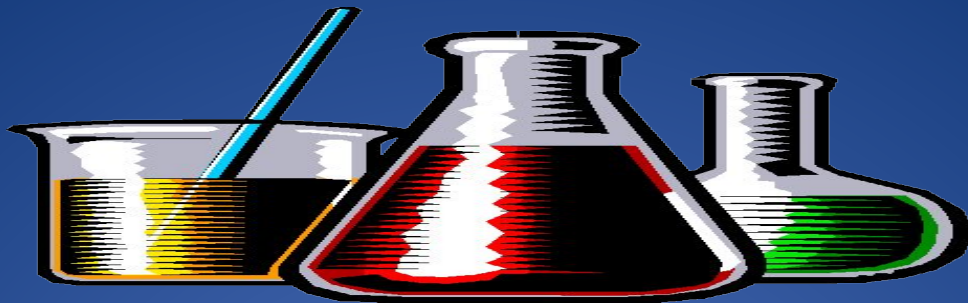
Величину pH , при которой заканчивается титрование с данным индикатором, называют *показателем титрования* и обозначают символом pT .

Показатель титрования находится обычно в середине интервала перехода индикатора. У метилового оранжевого pT 4,0, у фенолфталеина 9,0 и т. д. Правило выбора индикатора можно также сформулировать, пользуясь понятием pT .

Индикатор пригоден для данного титрования, если его pT лежит в пределах скачка титрования.



	Область перехода	Показатель титрования
	pH	pT
Метилоранжевый	3,1 - 4,4	4
Метилкрасный	4,4 – 5,2	5,5
Лакмус	5,0 – 8,0	7,0
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	9,0

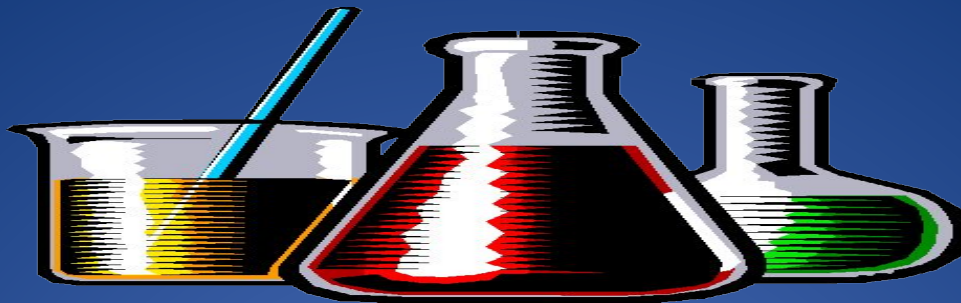


Универсальные индикаторы (Кольтгофа и др.).

Смеси из нескольких простых индикаторов, позволяющих определять величину рН в широком интервале значений с точностью до 1-2 единиц рН.

Универсальный индикатор Кольтгофа состоит:

- 1) диметиламиноазобензола;*
- 2) бромтимолового;*
- 3) метилового красного;*
- 4) фенолфталеина;*
- 5) тимолфталеина.*

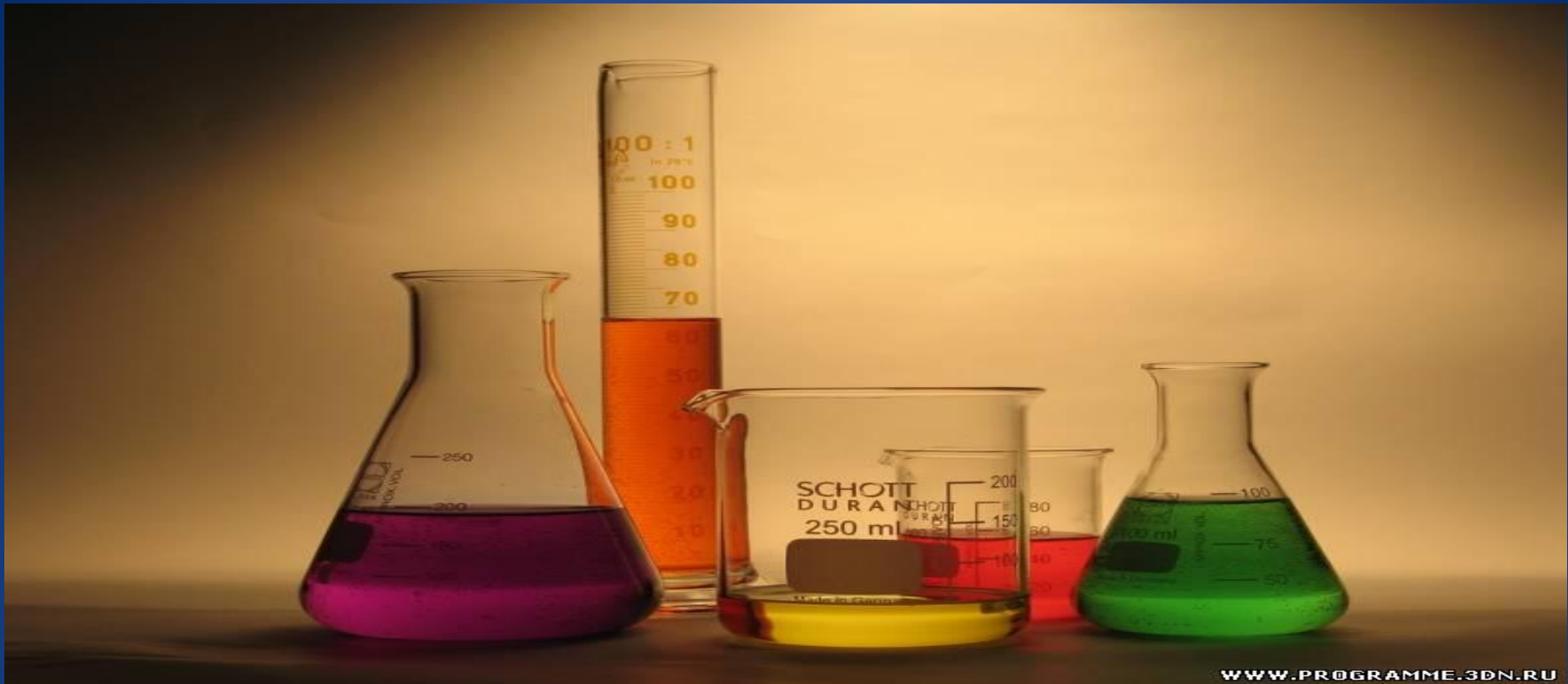


В зависимости от величины рН индикатор принимает различные окраски:

рН	Окраска индикатора	рН	Окраска индикатора	рН	Окраска индикатора
1	Малиновая	5	Желто-оранжевая	8	Зеленая
2	Красная				
3	Красно-оранжевая	6	Лимонно-желтая	9	Сине-зеленая
4	Оранжевая	7	Желто-зеленая	10	Фиолетовая

Требования к кислотно-основным индикаторам

- Быть чувствительными, чтобы расход индикатора был как можно меньше.
- Равновесие между обеими формами должно устанавливаться быстро.
- Обе формы (или одна у одноцветных) должны быть интенсивно окрашены.
- Интервал перехода окраски индикатора должен быть небольшим.





2. Кривые титрования.

Кривые титрования в методе нейтрализации представляют собой графическое изображение изменения рН раствора в процессе титрования в зависимости от количества добавленного титранта.

В зависимости от относительной силы кислот и оснований, участвующих в реакции, различают 4 случая титрования: титрование сильных кислот сильными основаниями (и наоборот); титрование слабых кислот сильными основаниями; титрование слабых оснований сильными кислотами и титрование слабых кислот слабыми основаниями (и наоборот). Каждый из них описывается собственной кривой титрования.

При построении кривых титрования выделяют следующие основные области расчета рН:

- А) расчет рН до начала титрования;
- В) в процессе титрования до точки эквивалентности;
- С) в точке эквивалентности;
- Д) после достижения точки эквивалентности (ТЭ).

До начала титрования значение рН титруемого раствора определяется **концентрацией** (для сильных кислот и оснований) и **константой диссоциации** (для слабых кислот и оснований) титруемого раствора; после точки эквивалентности – концентрацией титранта.

Скачок титрования – это резкое изменение pH вблизи точки эквивалентности. Начало скачка соответствует недостатку в 0,1 % прибавленного титранта (т. е. добавлено 99,9 % титрата), а конец скачка соответствует избытку добавленного титранта в количестве 0,1 %.

Скачок титрования – наиболее существенная часть кривой титрования, т. к. именно по нему производят выбор индикатора.

Величина и положение (по шкале pH) скачка титрования зависят от силы титруемой кислоты и основания. Чем больше скачок на кривой титрования, тем меньше погрешность титрования, связанная с выбором индикатора.

1). Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием (и наоборот)

До точки эквивалентности в растворе будет присутствовать избыток неоттитрованной сильной кислоты, следовательно, избыток H^+ -ионов ($\text{pH} < 7$); за точкой эквивалентности в растворе будет находиться избыток щелочи, т. е. избыток $[\text{OH}^-]$ -ионов ($\text{pH} > 7$).

В точке эквивалентности в растворе существует соль сильной кислоты и сильного основания, которая не подвергается гидролизу, и среда будет нейтральная ($\text{pH} = 7$).

Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием (и наоборот)

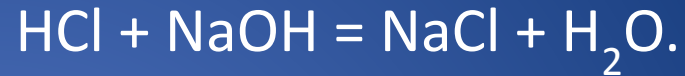


Рис.1



В начале титрования pH изменяется очень медленно. С уменьшением концентрации оставшейся кислоты изменение pH при титровании становится более резким. Величина скачка pH на кривой титрования в данном случае достаточно велика и составляет 5,4 единицы:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH конца скачка} - \text{pH начала скачка} = 9,7 - 4,3 = 5,4.$$

Кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, которая лежит в **нейтральной среде**.

Величина скачка титрования зависит от концентрации реагирующих веществ. Чем меньше концентрация реагентов, тем меньше скачок титрования. К уменьшению скачка титрования приводит повышение температуры, т. к. возрастает величина ионного произведения воды (при 80°C скачок составляет, например, 4,6 единицы).

Кривая титрования сильного основания сильной кислотой рассчитывается аналогично, представляя собой зеркальное изображение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием. До точки эквивалентности pH раствора определяется концентрацией неоттитрованной щелочи. После точки эквивалентности pH раствора определяется концентрацией кислоты, которая будет находиться в избытке. В точке эквивалентности раствор нейтрален ($\text{pH} = 7,0$). Величина скачка и его положение на кривой титрования остаются такими же, какими они были при титровании сильной кислоты сильным основанием.

2). Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием



В точке эквивалентности образуется соль слабой кислоты и сильного основания, которая вступает в реакцию гидролиза:



В ионном виде:

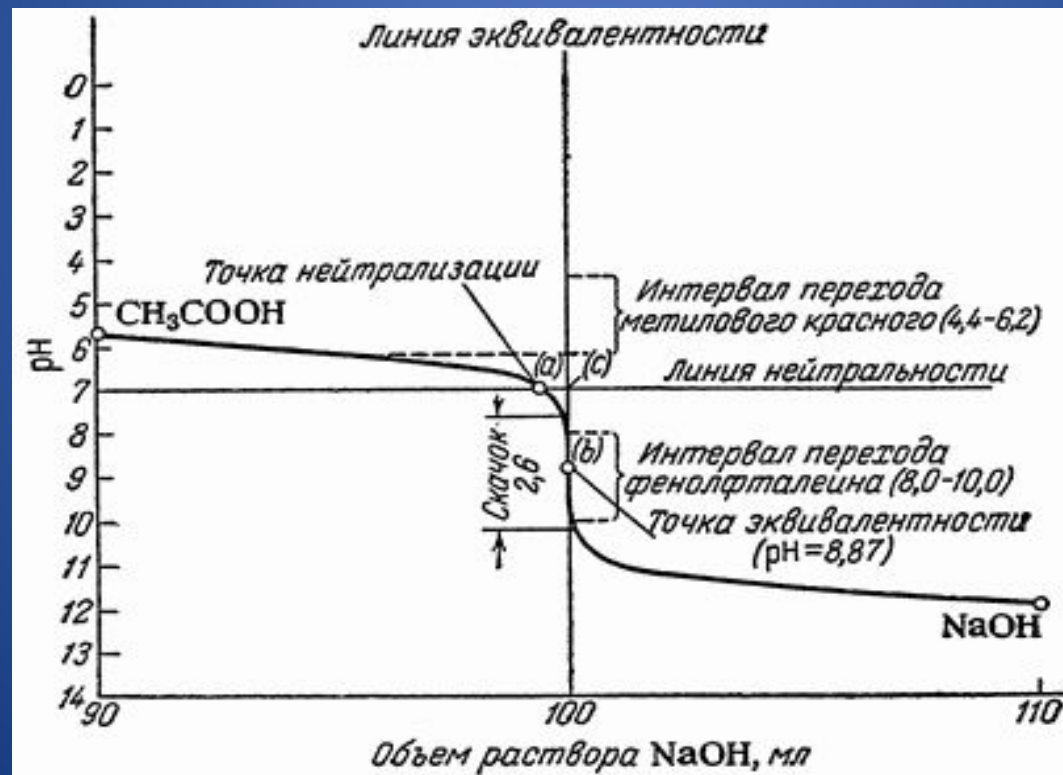


В растворе накапливаются ионы OH^- и точка эквивалентности будет находиться в щелочной среде ($\text{pH} > 7$), не совпадая с точкой нейтральности.

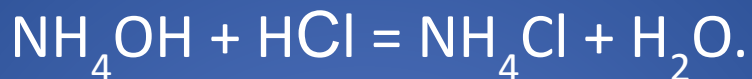
а). Точка эквивалентности при титровании слабой кислоты сильной щелочью не совпадает с точкой нейтрализации, а находится в щелочной области.

б). Кривая нейтрализации слабой кислоты сильным основанием несимметрична в отношении точки нейтрализации.

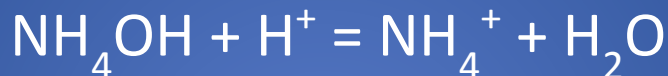
в). Скачок титрования, наблюдаемый у точки эквивалентности при нейтрализации слабой кислоты сильным основанием, менее резко выражен, чем при титровании сильной кислоты.



3). Кривая титрования слабого основания сильной кислотой



В ионном виде:



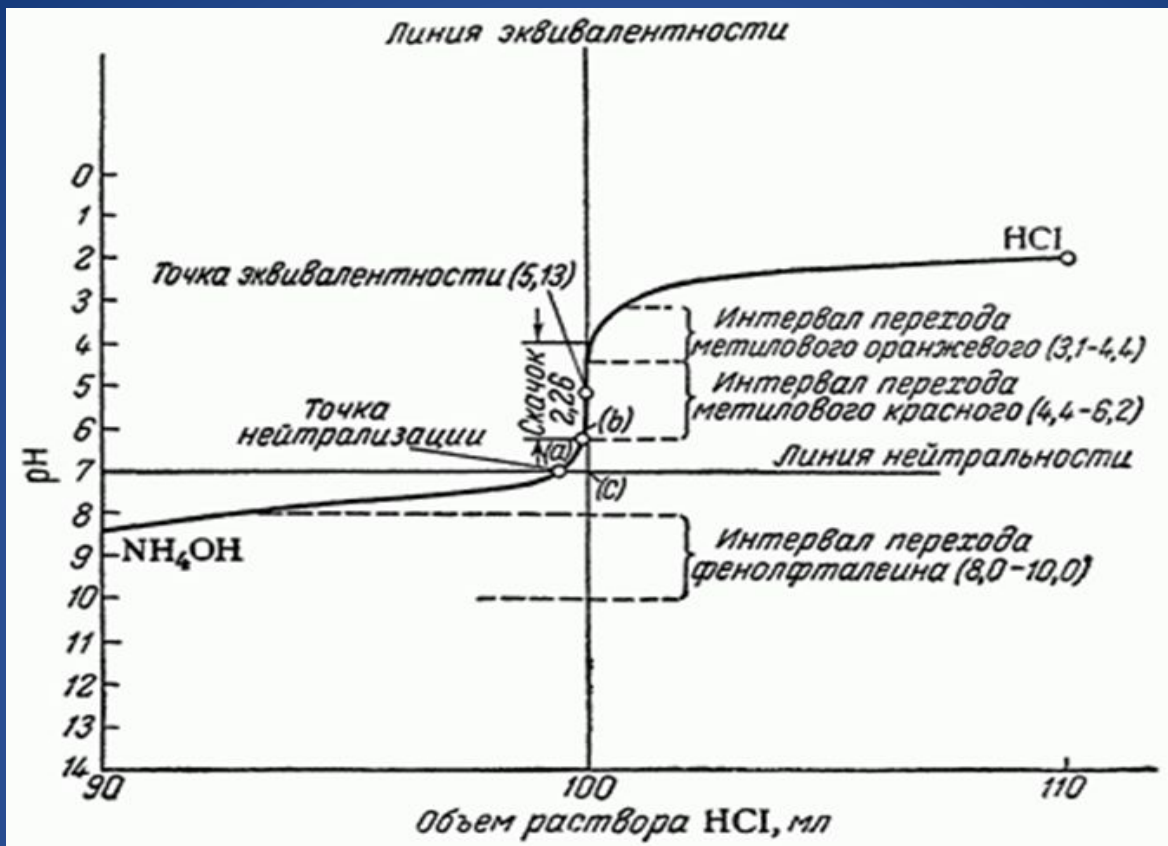
Образующаяся соль слабого основания и сильной кислоты (NH_4Cl) подвергается гидролизу,



В ионном виде



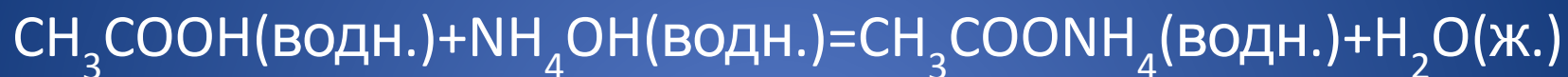
и в растворе накапливаются ионы H^+ , что вызывает смещение ТЭ в кислую среду. Следовательно, и в третьем случае точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности.



1. Точка эквивалентности при титровании слабого основания сильной кислотой не совпадает с точкой нейтрализации, а находится в области кислой среды .
2. Кривая нейтрализации слабого основания сильной кислотой несимметрична в отношении точки нейтрализации.

4). Кривая титрования слабого основания слабой кислотой

Например,



Титрование этого типа характеризуется отсутствием резкого изменения рН в момент достижения ТЭ. Изменения рН происходят плавно во всей области принимаемых значений. Поэтому для титрований такого типа невозможно подобрать индикатор.

3. Ошибки кислотно-основного титрования

А. Ошибки, обусловленные неточностью измерения объема растворов.

Для проведения титрования отбирают аликвотную часть анализируемого раствора, измеряя его объем с помощью бюретки или пипетки. Если раствор отбирают с помощью бюретки, то проводят два измерения объема раствора в бюретке: до и после отбора раствора. Случайная ошибка каждого такого измерения при использовании обычных лабораторных бюреток составляет примерно $\pm(0,01--0,02)$ мл. Если объем отобранного раствора равен V , то максимальная случайная относительная ошибка ε измерения объема, взятого для титрования, составит (в процентах):

$$\varepsilon = \pm v \cdot 100\% / V, \quad (1)$$

где $v = 0,02 + 0,02 = 0,04$ мл. При объеме отобранного раствора $V = 20$ мл величина максимальной относительной ошибки измерения объема раствора с помощью бюретки составит

Величину ε можно уменьшить, если увеличить объем V отбираемого раствора. Так, если $V = 50$ мл, то согласно (1)

- $\varepsilon = \pm 0,04 \cdot 100\% / 50 = 0,08\%$.

При уменьшении объема V отбираемого раствора максимальная относительная ошибка его измерения увеличивается. Если, например, из бюретки отбирают всего $V = 2$ мл раствора, то

- $\varepsilon = \pm 0,04 \cdot 100\% / 2 = 2\%$

составляет заметную величину.

Поэтому при проведении титрования следует отбирать из бюретки раствор объемом не менее 20-30 мл.

Если раствор отбирают с помощью градуированной пипетки, то измерение проводят обычно (хотя и не всегда) один раз, поэтому, при прочих равных условиях, максимальная ошибка измерения объема раствора уменьшается в два раза.

При проведении титрования обычно прибавляют одну каплю избыточного титранта, т.е. раствор слегка перетитровывают. Объем одной капли раствора, прибавленного из бюретки, часто составляет около $\sim 0,05$ мл. В этом случае ошибка, связанная с перерасходом титранта, будет, очевидно, равна $\varepsilon = 0,05 \cdot 100\% / V$

и при объеме раствора, затраченного на титрование, равном $V = 20$ мл, составит

$$\varepsilon_1 = 0,05 \cdot 100\% / 20 = 0,25\%.$$

Суммарная максимальная относительная ошибка измерения объема титранта составит

$$\varepsilon + \varepsilon_1 = (0,04 + 0,05) \cdot 100\% / 20 = 0,45\%.$$

Ошибку измерения объема израсходованного титранта, обусловленную перерасходом одной избыточной капли титранта, можно устранить, вводя поправку на перерасход титранта, т.е. вычитая из общего объема израсходованного титранта объем одной капли раствора

Б. Индикаторные ошибки

КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ.

К систематическим ошибкам кислотно-основного титрования относятся *индикаторные ошибки*. Они обусловлены несовпадением значений pH титруемого раствора в ТЭ и pT индикатора в КТТ. Практически невозможно подобрать такой индикатор кислотно-основного титрования, значение pT которого точно совпадало бы со значением pH в ТЭ. Если изменение окраски индикатора происходит до ТЭ, то раствор недотитрован, в КТТ остается некоторое количество неоттитрованного определяемого вещества. Если же окраска индикатора изменяется после ТЭ, то раствор перетитрован, в КТТ имеется некоторое избыточное количество титранта. В связи с этим измеренный объем израсходованного титранта может быть либо меньше, либо больше его стехиометрического объема в ТЭ. Обычно стремятся свести индикаторные ошибки к минимуму так, чтобы они, во всяком случае, не превышали бы 0,2%. Это достигается в основном путем выбора соответствующего индикатора.

Индикаторная ошибка или ошибка титрования это разница в количествах титранта или соответствующая разница в количествах титруемого вещества: величина, найденная в конечной точке, минус величина, отвечающая точке эквивалентности.

Индикаторные ошибки кислотно-основного титрования подразделяют на водородную (протонную), гидроксидную; кислотную и основную.

Водородная (протонная) ошибка $X_{H_3O^+}$ - это ошибка, вызванная присутствием избытка ионов водорода в КТТ вследствие либо недотитровывания раствора сильной кислоты, либо перетитровывания раствора титруемого основания раствором сильной кислоты. В первом случае ошибка отрицательная, во втором - положительная.

Пусть a' и a - соответственно количество эквивалентов избыточных ионов водорода в КТТ и общее количество эквивалентов сильной кислоты, т.е. ионов водорода, введенных в раствор. Тогда под водородной ошибкой понимают величину, равную (в процентах)

$$X_{H_3O^+} = \pm a' \cdot 100\% / a$$

Очевидно, что $a' = c(H_3O^+)V$ и $a = c(a)V(a)$, где общий объем раствора $V = V(a) + V(b)$; $V(a)$ и $V(b)$ - соответственно объем раствора кислоты и основания; $c(a)$ - исходная концентрация кислоты.

Поскольку в КТТ

$$pH = -\lg c(H_3O^+) = pT, \quad c(H_3O^+) = 10^{-pT},$$

где pT - показатель титрования индикатора, то

Гидроксидная ошибка X_{OH^-} . Эта ошибка возникает при наличии избытка гидроксид-ионов OH^- в КТТ вследствие либо недотитрования раствора сильного основания кислотой (*отрицательная* ошибка), либо перетитрования раствора кислоты раствором сильного основания (*положительная* ошибка):

$$X_{OH^-} = \pm b' \cdot 100\% / b,$$

где b' и b - соответственно количество эквивалентов избыточных гидроксильных ионов в КТТ и общее количество эквивалентов сильного основания, введенного в раствор.

Рассуждая аналогично предыдущему, можно записать

$$b' = c(OH^-)V, \quad b = c(b)V(b),$$

где $c(b)$ - исходная концентрация сильного основания;

$V = V(a) + V(b)$. Далее

$$-\lg c(OH^-) = pOH = 14 - pH = 14 - pT,$$

поскольку $pH = pT$; следовательно, $c(OH^-) = 10^{-(14-pT)}$.

Окончательно

$$X_{OH^-} = \pm 10^{-(14-pT)} [V(a) + V(b)] \cdot 100\% / c(b)V(b) \quad (3)$$

Кислотная ошибка X_a .

Эта ошибка вызвана присутствием некоторого количества недотитрованной слабой кислоты в КТТ:

$$X_a = n' \cdot 100\% / n,$$

где n' и n - соответственно количество недотитрованной слабой кислоты HA и общее количество слабой кислоты HA, введенной в раствор.

Слабая кислота HA диссоциирует в растворе



с константой кислотной диссоциации K_a , равной

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}],$$

откуда

$$[\text{HA}]/[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a.$$

Учитывая, что

$$K_a = 10^{-\text{pKa}}$$

и что в КТТ

$$-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH} = \text{pT},$$

получаем $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pT}}$ и

$$[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 10^{-\text{pT}} / 10^{-\text{pKa}} = 10^{\text{pKa} - \text{pT}}.$$

В КТТ количество недотитрованной слабой кислоты равно $n' = [\text{HA}]V$; тогда общее количество исходной кислоты $n = ([\text{HA}] + [\text{A}^-])V$, где V - объем раствора. Подставляя эти величины в выражение для X_a получаем

$$X_a = [\text{HA}] \cdot 100\% / ([\text{HA}] + [\text{A}^-]).$$

Разделим числитель и знаменатель в этом выражении на $[\text{A}^-]$

$$X_a = ([\text{HA}] / [\text{A}^-]) \cdot 100\% / ([\text{HA}] / [\text{A}^-] + 1).$$

Подставим в это уравнение величину $[\text{HA}] / [\text{A}^-]$, найденную выше. Тогда получим окончательно

$$X_a = 10^{\text{pKa} - \text{pT}} \cdot 100\% / (10^{\text{pKa} - \text{pT}} + 1) \quad (4)$$

Если величина $10^{\text{pKa} - \text{pT}} \ll 1$ (порядка 10^{-4} и меньше), то первым слагаемым в знаменателе выражения (3.21) можно пренебречь. В этом случае получаем приближенную формулу для вычисления кислотной ошибки:

$$X_a = 10^{\text{pKa} - \text{pT}} \cdot 100\%,$$

которую иногда используют в упрощенных расчетах.

Основная ошибка X_b .

Под **основной** ошибкой понимают выраженную в процентах долю недотитрованного слабого основания в КТТ:

$$X_b = n_b' \cdot 100\% / n_b$$

где n_b' и n_b - соответственно количество неоттитрованного слабого основания В и общее количество слабого основания В, введенного в раствор.

Слабое основание В подвергается в растворе ионизации:

$B + H_2O = BH^+ + OH^-$ с константой ионизации, равной

$$K_b = [BH^+][OH^-]/[B]$$

Отсюда $[B]/[BH^+] = [OH^-]/K_b$. Очевидно, что $K_b = 10^{-pK_b}$, поскольку по определению $pK_b = -\lg K_b$.

Найдем концентрацию $[OH^-]$ в КТТ. Так как

$$-\lg[OH^-] = pOH = 14 - pH = 14 - pT$$

(в КТТ значение $pH = pT$ индикатора), то $[OH^-] = 10^{pT-14}$. Следовательно,

$$[B]/[BH^+] = 10^{pT-14} / 10^{-pK_b} = 10^{pKa + pT-14}.$$

Очевидно, далее, что $n_b' = [B]V$ и $n_b = ([B] + [BH^+])V$. Подставим эти величины в выражение для X_b :

$$X_b = [B] \cdot 100\% / ([B] + [BH^+]).$$

Разделим числитель и знаменатель полученной дроби на $[ВН^+]$:

$$X_b = ([V]/[ВН^+]) \cdot 100\% / ([V]/[ВН^+] + 1).$$

Подставим в это выражение величину $[V]/[ВН^+] = 10^{pKb + pT-14}$. Тогда получим окончательно

$$X_b = 10^{pKa + pT-14} \cdot 100\% / (10^{pKb + pT-14} + 1) \quad (5)$$

По формуле (5) рассчитывают относительную величину основной ошибки.

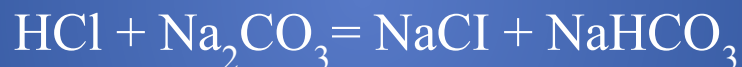
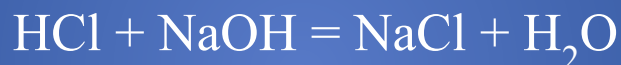
Если $10^{pKa + pT-14} \ll 1$ (порядка $\sim 10^{-4}$ или еще меньше), то первым слагаемым в знаменателе (5) можно пренебречь. Тогда получим *приближенную* формулу для вычисления основной ошибки:

$$X_b = 10^{pKb + pT-14} \cdot 100\%.$$

4. Применение методов кислотно-основного титрования

1). Определение щелочи и карбонатов при их совместном присутствии проводят прямым титрованием раствора, содержащего такую смесь, стандартным раствором HCl последовательно с двумя индикаторами: фенолфталеином (pT = 9) и метиловым оранжевым (pT = 4).

Вначале оттитровывают всю щелочь и карбонат до бикарбоната:



по фенолфталеину до исчезновения розовой окраски раствора. Затем в раствор прибавляют индикатор метиловый оранжевый (раствор приобретает желтую окраску) и оттитровывают бикарбонат до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую:



Зная количества HCl, затраченные на титрование бикарбоната, и суммы щелочи и карбоната, рассчитывают содержание карбоната в щелочи в исходном растворе.

2). Аммиак в солях аммония определяют двумя способами.

Первый способ - обратное кислотнo-основное титрование. К водному раствору соли аммония прибавляют точно известное количество стандартного раствора гидроксида натрия и осторожно нагревают смесь до полного удаления газообразного аммиака:



Окончание удаления аммиака определяют по влажной лакмусовой бумаге, внося ее в пары над нагреваемой колбой с раствором. Красная лакмусовая бумага перестает синеть по окончании удаления всего аммиака.

После охлаждения раствора до комнатной температуры избыток непрореагировавшего гидроксида натрия титруют стандартным раствором HCl.

Зная количество HCl, затраченной на титрование избыточной щелочи, и общее количество щелочи, введенной в раствор, рассчитывают количество щелочи, вступившей в реакцию с катионами аммония, и содержание катионов аммония и аммиака в анализируемой соли аммония.

Второй способ - это формальдегидный метод заместительного кислотно-основного титрования. К анализируемому водному раствору соли аммония прибавляют избыток раствора формальдегида H_2CO . При этом протекает реакция с образованием уротропина (гексаметилентетрамина) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ и ионов водорода: $4\text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{CO} \rightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 4\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$

Ионы водорода (заместитель) образуются в количестве, эквивалентном количеству катионов аммония. Эти ионы водорода оттитровывают стандартным раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина.

По количеству гидроксида натрия, затраченного на титрование образовавшихся ионов водорода, рассчитывают количество катионов аммония в анализируемом растворе.

Азот в неорганических соединениях, определяют предварительно переводя его в аммиак или в катионы аммония. Так, при определении азота в нитритах и нитратах их восстанавливают металлическим цинком в кислой среде или сплавом Дебарда (50% меди, 5% цинка, 45% алюминия) в щелочной среде. В последнем случае реакция протекает по схеме:



Затем аммиак отгоняют в приемник и поглощают в приемнике с