

ЛЕКЦИЯ 7

**Задачи и
методы количественного
анализа.**

**Кислотно-основное
титрование**

План

7.1 Общая характеристика методов количественного анализа

7.2 Основные понятия объемного анализа

7.3 Классификация методов титриметрического анализа

7.4 Обработка результатов титриметрического анализа

7.5 Теоретические основы кислотно-основного титрования

7.6 Кривые титрования

7.7 Применение метода кислотно-основного титрования для медико-биологических исследований

7.1

Аналитическая химия –

наука о методах

определения качественного

и количественного состава

веществ и материалов,

идентификации и

установления структуры

химических соединений.

Методы количественного анализа:

1) химические (грави- и титриметрические)

2) инструментальные (физические и физико-химические)

Гравиметрические методы по способу получения продукта реакции делят на

- **химиогравиметрические** – измерение массы продукта хим. реакции;
- **электрогравиметрические** – измерение массы продукта электрохимической реакции;
- **термогравиметрические** – измерение массы образца при термическом воздействии.

7.2

Титриметрические

(объемные) методы анализа основаны на измерении количества реагента (R), израсходованного на взаимодействие с определенным веществом (A):



концентрацией называется
титрантом или **стандартным**
раствором.

Титрование – это процесс
постепенного контролируемого
добавления титранта к
определенному объему раствора
анализируемого вещества до
установления точки
эквивалентности.

Точка эквивалентности –
это момент завершения
реакции между
титрантом и
анализируемым
веществом, когда

$$v_{\text{экв}}(R) = v_{\text{экв}}(A)$$

**По способу
приготовления
различают
первичные и
вторичные
стандартные
растворы**

**Зная массу вещества (m)
и объем полученного
раствора (V), вычисляют
его **титр** (T):**

$$T(X) = m(X)/V,$$

г/мл

Требования, предъявляемые к первичным стандартам:

- 1) вещество должно быть **химически чистым** (содержание примесей не более 0,05-0,1%);
- 2) вещество должно строго **соответствовать формуле**;

3) вещество должно быть **устойчивым** при хранении, как в твердом виде, так и в растворе;

4) вещество должно обладать по возможности **большой молекулярной массой**, чтобы уменьшить погрешности при взвешивании.

Титр рабочего
раствора
рассчитывают
следующим образом:

$$T(J) = \frac{C_n(J) \cdot M_{\text{Э}}(J)}{1000}$$

**При массовых определениях
в большом количестве
проб в расчетах
используют **титр по
определяемому
веществу**. Это количество
г определяемого вещества,
эквивалентное 1 мл
стандартного раствора.**

Например:

$T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-) = 0,0076 \text{ г/мл.}$

Это означает, что 1 мл

раствора AgNO_3

соответствует 0,0076 г Cl^- .

$T(\text{HCl}/\text{CaCO}_3) = 0,008 \text{ г/мл} - 1$

мл раствора HCl реагирует с

0,008 г CaCO_3 .

Пример 1

Из 2,5 г натрий карбоната
приготовлено 500 мл раствора.
Рассчитайте для этого раствора
нормальную концентрацию, титр и
титр по HCl.

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{2,5}{500} = 0,005 \text{ г / мл}$$

$$C_H(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1000 \cdot T(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{1000 \cdot 0,005}{106 \cdot 0,5} = 0,0943 \text{ моль / л}$$

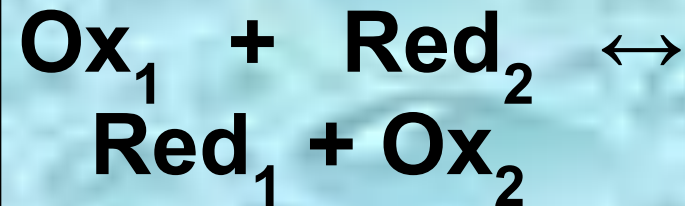
$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{HCl}) = \frac{C_H(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M_{\text{Э}}(\text{HCl})}{1000} = \frac{0,0943 \cdot 36,5}{1000} = 0,0034 \text{ г / мл}$$

7.3

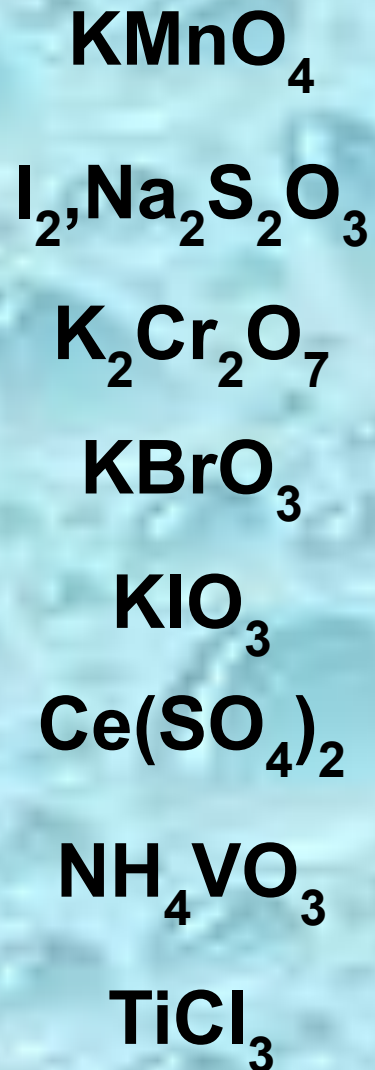
I. По типу используемых реакций

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Титрант	Исследуемые вещества
1. Кислотно-основное, р. нейтрализации: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	Ацидиметрия Алкалиметрия	HCl (H_2SO_4) NaOH (KOH)	Основания и соли слабых кислот. Кислоты и соли слабых оснований

2. Оксидиметри- ческое, ОВР



Пермангана-тометрия
Иодометрия
Дихроматометрия
Броматометрия
Иодатометрия
Цериметрия
Ванадатометрия
Титанометрия



Red, Ox
Ox, Red
Red
Red
Red
Red
Red
Ox

<p>3. Комплексонометрическое, р. комплексобразования: $M + L \leftrightarrow ML$</p>	<p>Комплексонометрия Меркуриметрия</p>	<p>ЭДТА $Hg(NO_3)_2$</p>	<p>Катионы тяжелых металлов $L = Cl^-, Br^-, CN^-, CNS^-, I^-$</p>
<p>4. Осадительное, р. образования труднорастворимого вещества: $M + X \leftrightarrow MX$</p>	<p>Аргентометрия Меркурометрия</p>	<p>$AgNO_3$ $Hg_2(NO_3)_2$</p>	<p>$X = Cl^-, Br^-, CN^-, CNS^-, I^-$ $X = Cl^-$</p>

Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в титриметрическом анализе:

1. Реакция должна быть **практически необратимой** ($K > 10^8$).
2. Реакция должна протекать в строгом соответствии с уравнением реакции, **без побочных продуктов.**

3. Реакция должна протекать достаточно быстро.

4. Должен существовать надежный способ фиксирования точки эквивалентности (ТЭ).

Экспериментально конец титрования устанавливается по изменению цвета индикатора (**химический метод**) или **физико-химическими методами**

(потенциометрически, фотокалориметрически и т.д.). Эта точка, называемая **конечной точкой титрования (КТТ)**, в общем случае не совпадает с теоретически рассчитанной ТЭ.

II. Классификация по способу титрования

```
graph TD; A[II. Классификация по способу титрования] --> B[Прямое]; A --> C[Обратное]; A --> D[Косвенное]; D --- E["(заместительное)"]
```

Прямое Обратное Косвенное

(заместительное)

Сущность **прямого** титрования заключается в постепенном прибавлении титранта непосредственно к раствору анализируемого вещества до достижения **точки эквивалентности (ТЭ)**.

$$V_{\text{ЭКВ.}}(\text{анал.в-ва}) = V_{\text{ЭКВ.}}(\text{титранта})$$
$$C_{\text{H}}(\text{X})V(\text{X}) = C_{\text{H}}(\text{T})V(\text{T})$$

**Если скорость реакции
мала, или не удастся
подобрать индикатор,
или наблюдаются
побочные эффекты,
можно использовать
обратное титрование.**

Его сущность заключается в добавлении к анализируемому раствору точно известного избытка титранта T_1 с Cn_1 с последующим определением его остатка, не вступившего в реакцию, с помощью второго титранта T_2 с Cn_2 . Этот метод часто называют **титрованием по остатку**

Пример 2



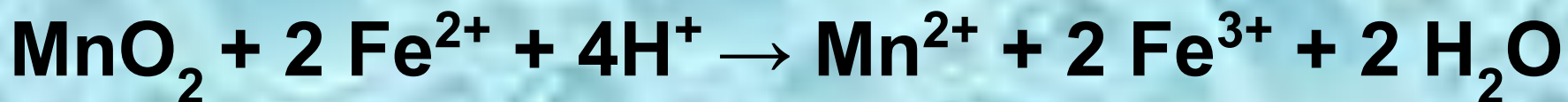
Оставшуюся после реакции кислоту титруют раствором щелочи:



На определяемое вещество затрачивается количество титранта T_1 , равное разности

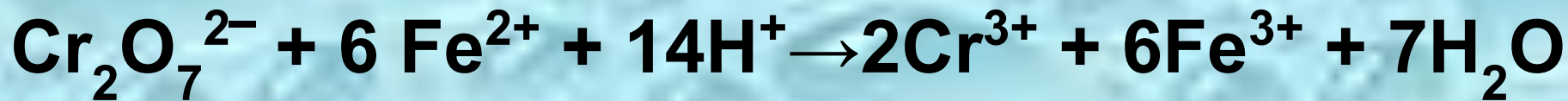
$$C_{\text{H}^+} V_1 - C_{\text{OH}^-} V_2$$

Пример 3



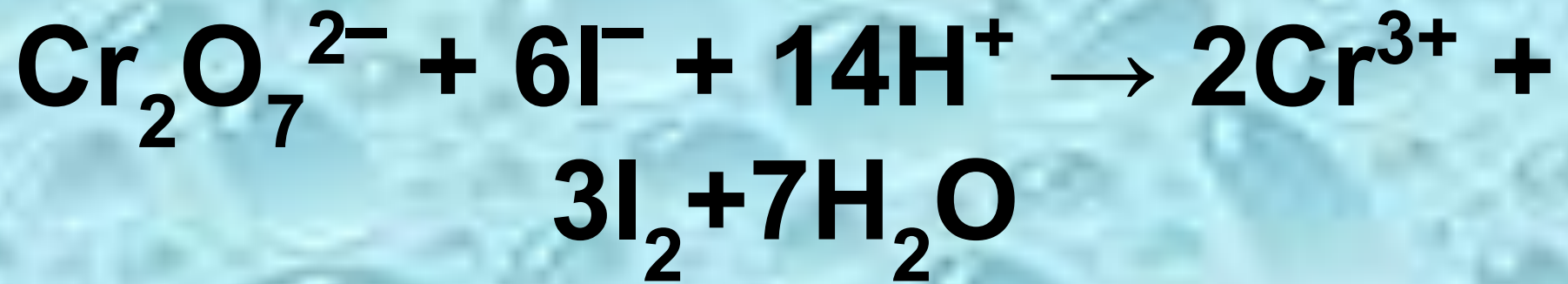
Прямое титрование MnO_2 FeSO_4 **невоз-**
можно из-за малой скорости реакции,

поэтому к навеске MnO_2 добавляют избыток раствора FeSO_4 и нагревают до полного завершения реакции. Непрореагировавший FeSO_4 оттитровывают стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (T_2):

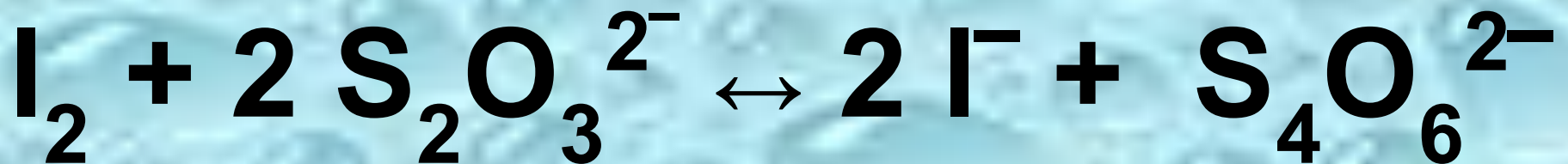


Сущность косвенного титрования заключается в добавлении к анализируемому веществу избытка вспомогательного реагента, вступающего с ним в реакцию, с последующим определением продукта реакции подходящим титрантом.

Например, в иодометрии взаимодействие дихромат- и тиосульфат-ионов протекает нестехиометрично, поэтому к раствору, содержащему $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, добавляют KI, который реагирует с ним стехиометрично:



а затем образовавшийся I_2 титруют $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (натрия тиосульфатом):



В этом случае по **закону эквивалентов** можно записать:

$$v_{\text{экв.}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = v_{\text{экв.}}(\text{I}_2) = v_{\text{экв.}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$C_n \cdot V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = C_n \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

III. По способу проведения анализа:

а) **метод пипетирования** заключается в титровании равных порций исследуемого раствора (аликвот), отбираемых пипеткой из мерной колбы объемом V_0 , в которой растворена навеска исследуемого вещества массой m .

Масса вещества в аликвоте (m_A):

$$m_A = C_n \cdot V_{\text{ср.т}} \cdot M_{\text{э}} \cdot V_0 \cdot 10^{-3} / V_x$$

для прямого титрования

$$C_{n(A)} = (C_{n(T)} \cdot V_{\text{ср.(T)}}) / V_{(A)}$$

$$\omega_A = m_A \cdot 100\% / m$$

б) метод отдельных навесок

заключается в том, что несколько близких по величине навесок анализируемого вещества массами m_1 , m_2 и т.д., растворяют в произвольных объемах растворителя и титруют получаемые при этом растворы.

В этом случае
количество вещества в
каждой навеске равно

$$C_n V_T \text{ и}$$

$$w_A = \frac{1}{n} \left(\frac{C_{H_1} \cdot V_{T1}}{m_1} + \frac{C_{H_2} \cdot V_{T2}}{m_2} + \dots \right) M_{\text{Э}} 10^{-3}$$

7.4



В точке эквивалентности:

$$V_{\text{э}}(A) = V_{\text{э}}(R)$$

или

$$C_{\text{н}}(A) \cdot V_{\text{т}}(A) = C_{\text{н}}(R) \cdot V_{\text{т}}(R)$$

**В точке эквивалентности
объемы растворов **обратно**
пропорциональны их
нормальностям:**

$$\frac{V_T(A)}{V_T(R)} = \frac{C_H(R)}{C_H(A)}$$

Массу в аликвоте
анализируемого вещества
определяют так:

$$\frac{m(A)}{M(A) \cdot f_{\text{э}}(A)} = \frac{C_{\text{н}}(R) \cdot V_{\text{T}}(R)}{1000}$$

ИЛИ

$$\frac{T(A) \cdot V(A)}{M(A) \cdot f_{\text{э}}(A)} = \frac{C_H(R) \cdot V_T(R)}{1000}$$

(V_T В МЛ)

Эквивалентом называется
некая реальная или условная
частица, которая может
присоединять или
высвобождать один ион
водорода в кислотно-
основных реакциях или один
электрон в окислительно-
восстановительных
реакциях.

Закон эквивалентов:

вещества взаимодействуют друг с другом и образуются в результате химических реакций в количествах, пропорциональных их эквивалентам:



$$V_{\text{э}}(A) = V_{\text{э}}(B) = V_{\text{э}}(C) = V_{\text{э}}(D)$$

Соответственно **массы**
(объемы) реагирующих
веществ и продуктов их
взаимодействия
пропорциональны их
эквивалентным массам
(объемам):

$$\frac{m(A)}{M_{\text{э}}(A)} = \frac{m(B)}{M_{\text{э}}(B)} = \frac{m(C)}{M_{\text{э}}(C)} = \frac{m(D)}{M_{\text{э}}(D)}$$

Если реакция протекает в газовой фазе, то для



$$\mathbf{V}_{э}(A) = \mathbf{V}_{э}(B) = \mathbf{V}_{э}(C) = \mathbf{V}_{э}(D)$$

ИЛИ

$$\frac{V(A)}{V_{\text{Э}}(A)} = \frac{V(B)}{V_{\text{Э}}(B)} = \frac{V(C)}{V_{\text{Э}}(C)} = \frac{V(D)}{V_{\text{Э}}(D)}$$

Фактор эквивалентности $f_{\text{э}}(X)$ –
число, показывающее, какая
доля реальной частицы
вещества (X) эквивалентна
одному иону водорода в
данной кислотно-основной
реакции или одному электрону в
окислительно-
восстановительной реакции.

Это величина **безразмерная**:
где Z – суммарный заряд
обменивающихся в молекуле
ионов для обменных реакций
или число электронов,
принятых или отданных
молекулой (атомом) вещества
для ОВР.

$$f_{\text{Э}} = \frac{1}{Z}$$

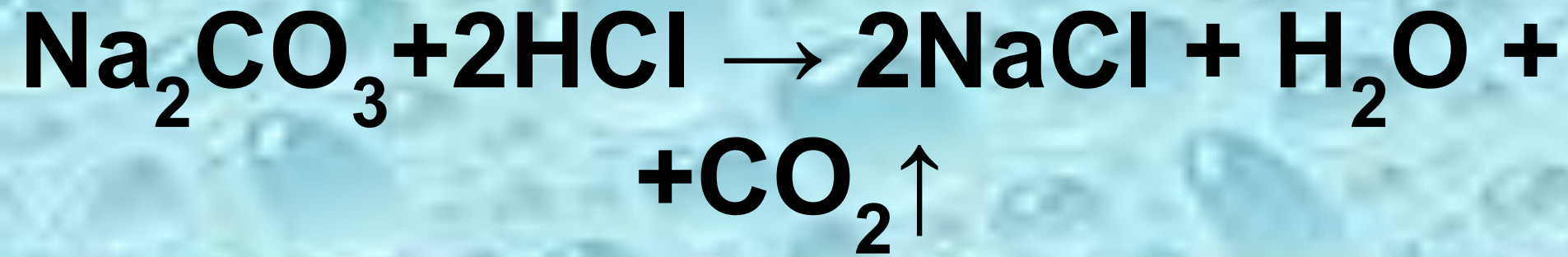
$$f_{\text{Э}} \leq 1$$

$f_{\text{Э}}$ **одного и того же вещества
может иметь разные
значения в разных
реакциях.**

$$M_{\text{Э}}(X) = M(X) \cdot f_{\text{Э}}(X)$$

Пример 4

Определить $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в 250,00 мл раствора, если на титрование 25,00 мл этого раствора с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 20,20 мл раствора HCl с концентрацией 0,1010 моль/л



$$V_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V_3(\text{HCl})$$

$$C_H(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_T(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$$

$$C_H(\text{HCl}) \cdot V_T(\text{HCl})$$

$$C_H(Na_2CO_3) = \frac{C_H(HCl) \cdot V_T(HCl)}{V_T(Na_2CO_3)} =$$

$$= \frac{20,20 \cdot 0,1010}{25,00} = 0,0816 \text{ моль / л}$$

$$C_H(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot f_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$$

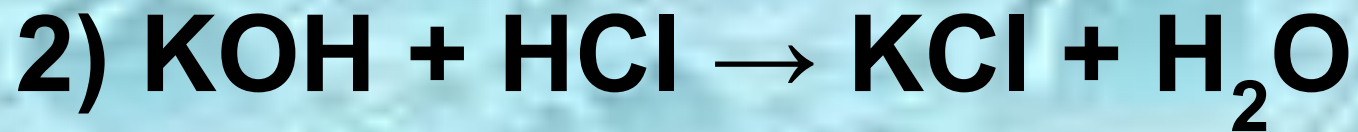
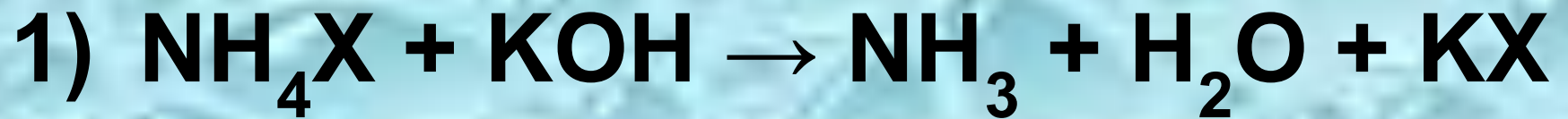
$$= C_H(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot f_{\text{Э}} \cdot V / 1000 =$$

$$= 0,0816 \cdot 106 \cdot 0,5 \cdot 250 / 1000 =$$

$$= 1,081 \text{ г}$$

Пример 5 (обратное титрование)

2,000 г образца соли аммония растворили в H_2O и получили 100,0 мл раствора. К аликвоте полученного раствора объемом 10,00 мл добавили 20,00 мл раствора KOH с концентрацией 0,0900 моль/л, и на титрование непрореагировавшего избытка щелочи пошло 8,55 мл соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитайте $\omega(\text{NH}_3)$ в образце.



По реакции 1:

$$n_{\text{э}1}(\text{KOH}) = n_{\text{э}}(\text{KOH}) -$$
$$n_{\text{э}2}(\text{KOH}) = C_{\text{H}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})$$
$$- C_{\text{H}2}(\text{KOH}) \cdot V_2(\text{KOH})$$

По реакции 2:

$$C_{\text{H}2}(\text{KOH}) \cdot V_2(\text{KOH}) =$$
$$= C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$V_2(KOH) = \frac{C_H(HCl) \cdot V(HCl)}{C_H(KOH)} = \frac{8,55 \cdot 0,1000}{0,0900} = 9,5 \text{ мл}$$

По реакции 1:

$$\frac{C_H(KOH) \cdot V(KOH)}{1000} = \frac{m(NH_3)}{M_э(NH_3)}$$

$$\begin{aligned} m(\text{NH}_3) &= \frac{C_H(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) M_{\text{Э}}(\text{NH}_3)}{1000} = \\ &= \frac{(20 \cdot 0,09 - 9,5 \cdot 0,09) \cdot 100 \cdot 17}{1000} = \\ &= 0,16065 \text{ г} \end{aligned}$$

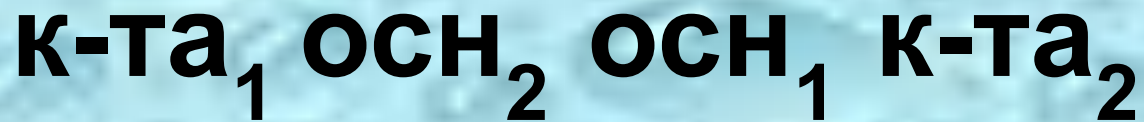
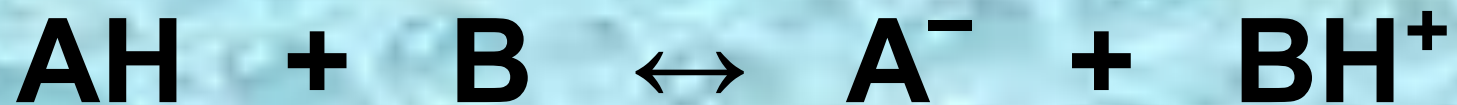
$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{0,16065}{2} \cdot 100\% = 8,03\%$$

7.5

В основе метода реакция
нейтрализации:



Согласно **протолитической**
теории:



Кислотно-основное титрование



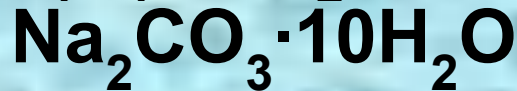
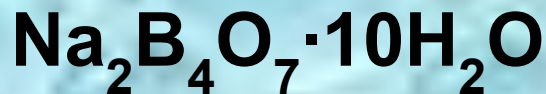
Ацидиметрия

(метод опр-я оснований)

рабочие р-ры:

HCl, H₂SO₄ (0,01-0,1н)

стандартные:



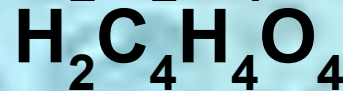
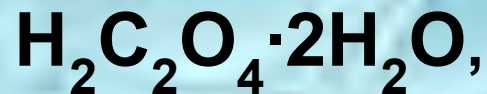
Алкалиметрия

(метод опр-я кислот)

рабочие р-ры:

NaOH, KOH (0,01-0,1н)

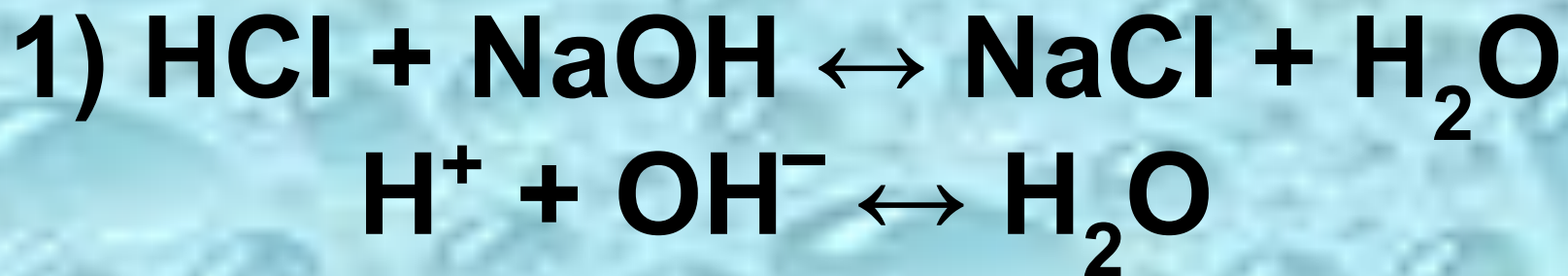
стандартные:



Ацидиметрию применяют для определения сильных и слабых оснований и некоторых солей слабых кислот, например, NaOH, NH₄OH, аминов, анилина, Na₂CO₃, NaHCO₃ и т.д.

Алкалиметрию – для
определения сильных и
слабых кислот и некоторых
солей слабых оснований:
 HCl , H_3BO_3 , CH_3COOH ,
фенолов, солянокислых
солей очень слабых
органических оснований

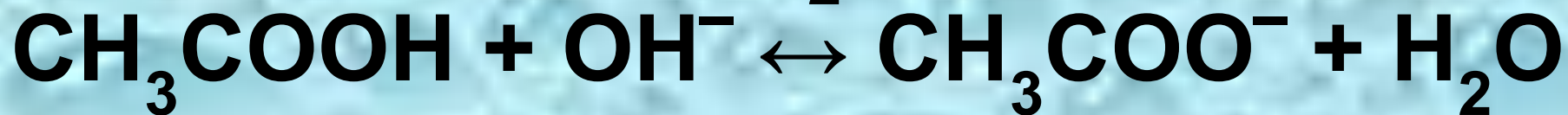
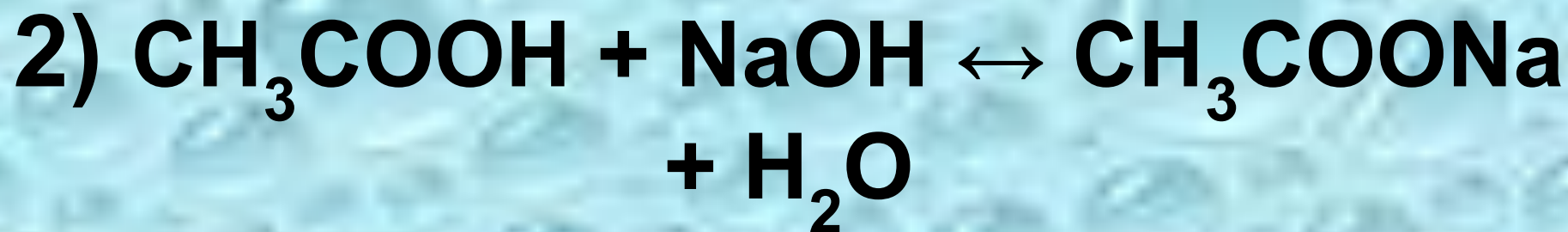
При **кислотно-основном титровании** реакция среды в момент эквивалентности может быть нейтральной, кислой или щелочной в зависимости от природы кислоты и основания.



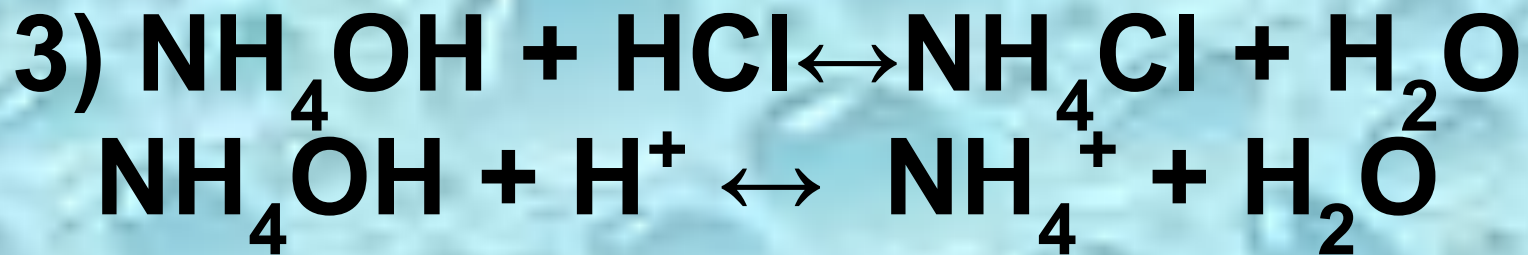
Продукт реакции – соль, не подвергающаяся гидролизу. ТЭ

имеет нейтральную реакцию

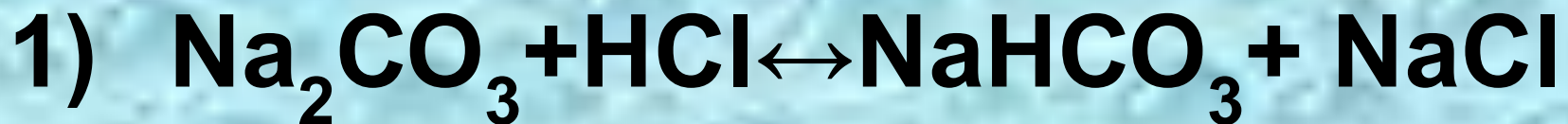
$$\text{pH}_{\text{ТЭ}} \approx 7$$



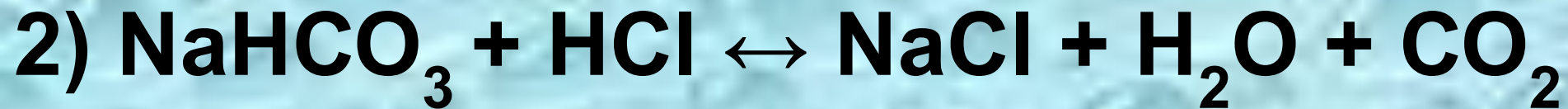
$$\text{pH}_{\text{ТЭ}} > 7$$



$$\text{pH}_{\text{TЭ}} < 7$$



$$\text{pH}_{\text{TЭ}} 8,34$$



$$\text{pH}_{\text{TЭ}} 4$$

Кислотно-основные индикаторы



Важной характеристикой индикаторов является **показатель индикатора**

$pK_{\text{инд}} = -\lg K_{\text{инд}}$. Для метилоранжа $pK_{\text{инд}} = 3,7$. Область значений pH, в которой становится заметным изменение окраски индикатора, называется **интервалом перехода индикатора**

$$\Delta pH = pK_{\text{инд}} \pm 1$$

Для **метиловоранжа**
интервал перехода
индикатора равен $\approx 3-5$.

$\text{pH} = 1-3$ – **красный**

$\text{pH} = 3-5$ – **красно-
оранжевый**

$\text{pH} = 5-14$ – **желтый**

Второй важной характеристикой индикаторов служит **показатель титрования (pT)**. pT – это оптимальное значение pH титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, свидетельствующее об окончании титрования.

**pT экспериментально
находится в середине
интервала перехода и
близок по величине к $pK_{\text{инд}}$.**

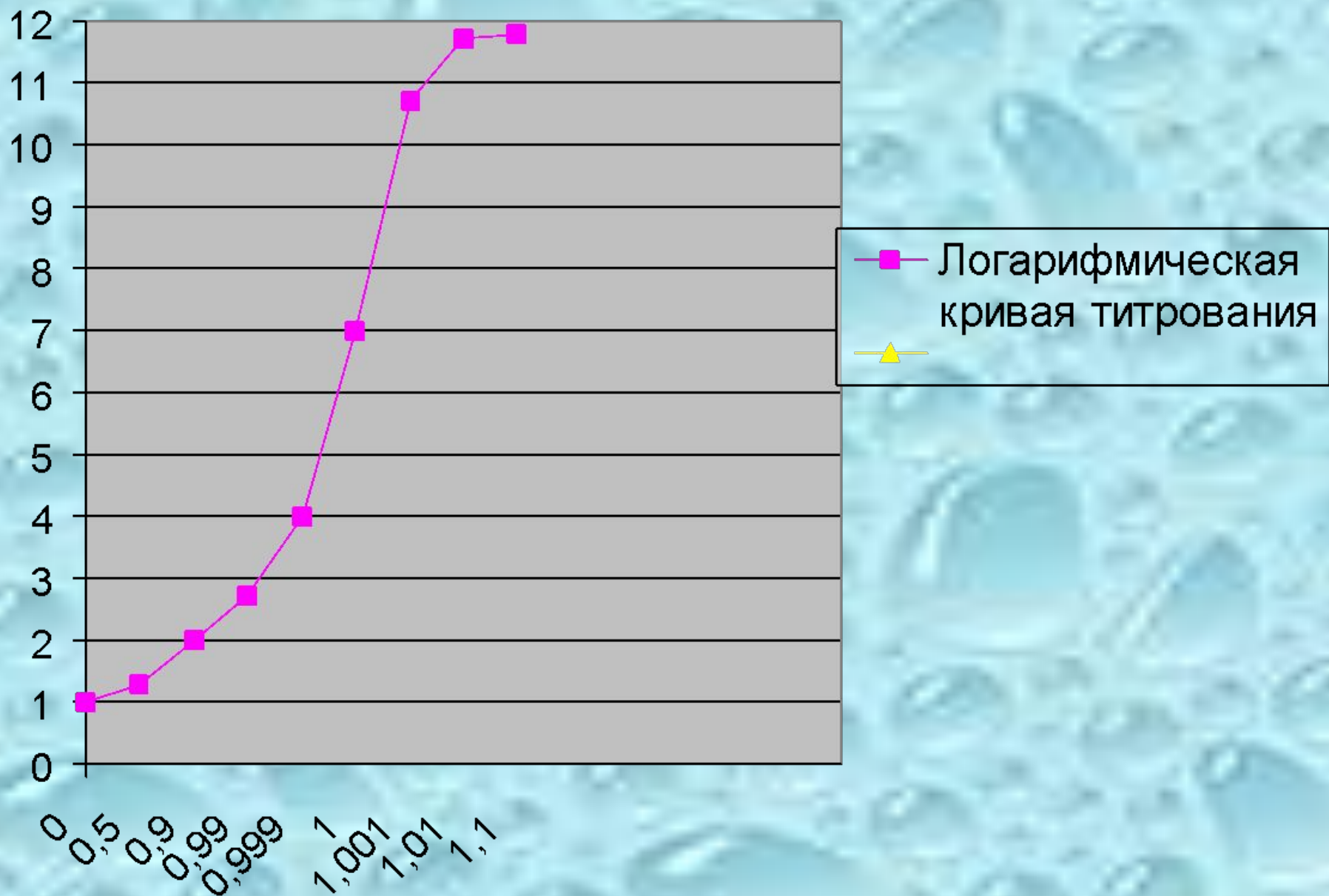
Например, для метилоранжа:

$$pH = 3,1-4,4; pT = 3,75$$

$$pT = \frac{3,1 + 4,4}{2} = 3,75$$

**Показатель
титрования
выбранного
индикатора должен
лежать в пределах
скачка рН на кривой
титрования.**

При титровании сильной кислоты сильным основанием применяют **метилоранж** и **фенолфталеин**. При титровании слабого основания сильной кислотой – **метилоранж**, слабой кислоты сильным основанием – **фенолфталеин**.

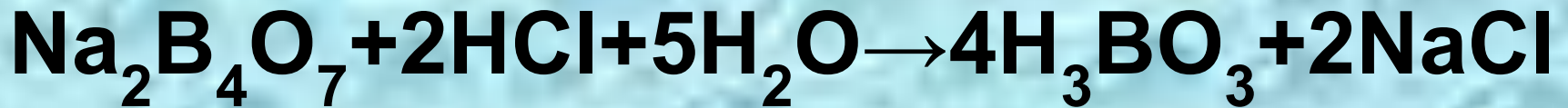


Стандартизация титрантов в методе нейтрализации

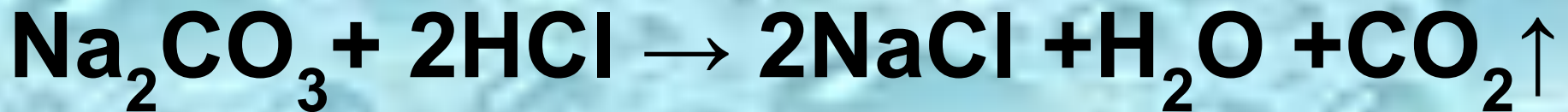
Стандартные растворы сильных кислот и щелочей нельзя приготовить сразу по точной навеске или точному объему из более концентрированного раствора. Поэтому сначала готовят растворы приблизительной концентрации, а затем их стандартизируют.

Для растворов кислот используют

либо **буру** ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$):



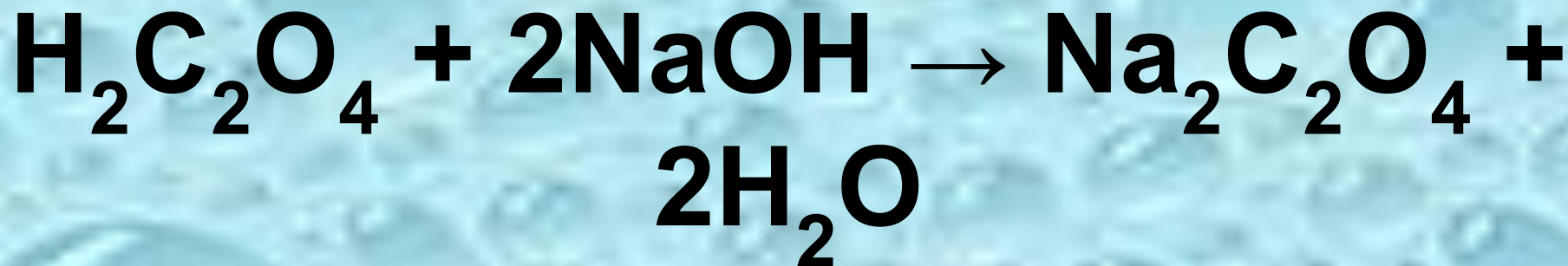
либо **соду** ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$):



**Стандартизацию растворов
щелочи проводят по**

дигидрату щавелевой

кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):



**По результатам титрования
рассчитывают нормальность и
титр приготовленных рабочих
растворов.**

$$C_n(\text{HCl}) = \frac{C_n(\text{бурь}) \cdot V(\text{бурь})}{V(\text{HCl})}$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_n(\text{HCl}) \cdot M_{\text{э}}(\text{HCl})}{1000}$$

7.6

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации вещества, титранта и продуктов реакции. При этом пропорционально концентрациям этих веществ изменяются свойства раствора.

**График зависимости
параметра системы,
связанного с концентрацией
титруемого вещества,
титранта или продукта от
состава раствора в процессе
титрования называется
кривой титрования.**

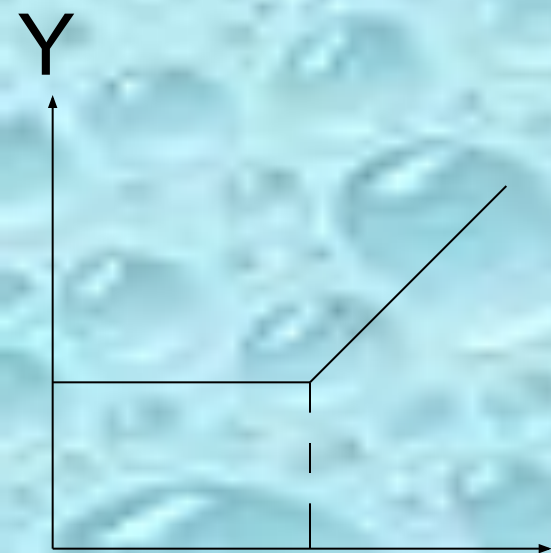
При построении кривых титрования по **оси абсцисс** обычно откладывают объем добавляемого титранта (V_T) или степень оттитрованности (f)

$$f = \frac{V_T}{V_0}$$

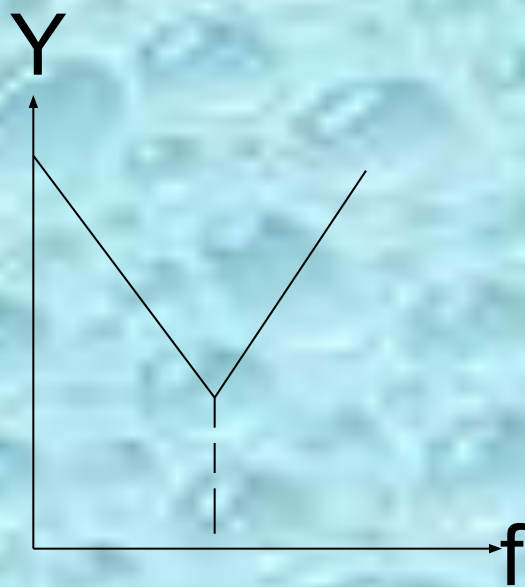
В ТЭ $f = 1$ (или 100%), до ТЭ $f < 1$, а после $f > 1$.

Линейные кривые титрования состоят из двух прямолинейных отрезков, пересекающихся в ТЭ.

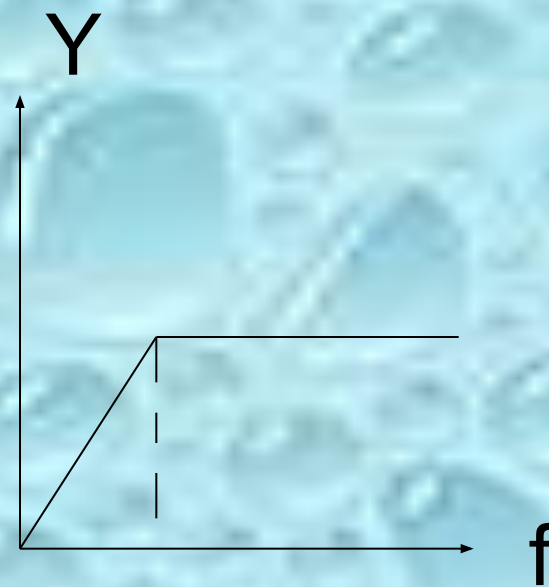
Примеры линейных кривых титрования:



$f=1$



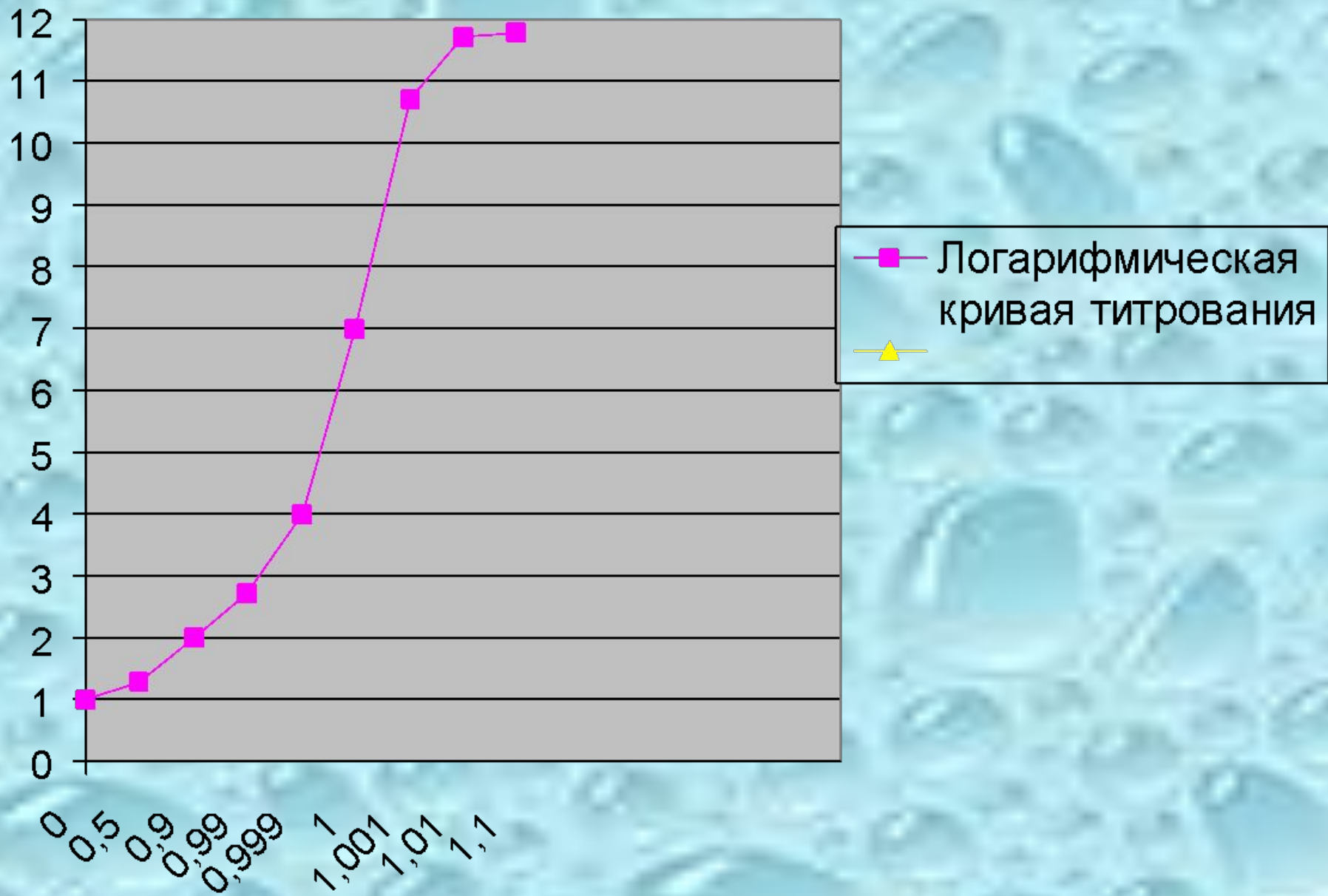
$f=1$



$f=1$

Логарифмические кривые

титрования имеют S-образную форму. На кривых имеется область резкого изменения рассчитываемого или измеряемого параметра (вблизи ТЭ), которое называется **«скачком титрования»**.



**При визуальном
обнаружении ТЭ
используют индикаторы.**

Индикаторы – это
вещества, окраска
которых изменяется при
определенном значении
параметра.

Кривую титрования можно охарактеризовать **крутизной**, которая является мерой чувствительности и точности титрования.

$$\eta = \frac{\Delta pH}{\Delta V}$$

где η – индекс крутизны, который максимальное значение имеет в ТЭ.

Титрование сильной кислоты сильным основанием

До ТЭ значение рН определяется только ионами водорода за счет неоттитрованной сильной кислоты, поскольку другими источниками (автопротолиз воды; углекислота, поглощенная из воздуха) можно пренебречь.

Для расчета **водородного показателя**(рН) можно пользоваться формулой:

$$pH = -\lg c_0 - \lg(1 - f)$$

После ТЭ значение рН
определяется избытком
добавленного титранта –
СИЛЬНОГО ОСНОВАНИЯ по
формуле:

$$pH = pK_w + \lg c_T + \lg(f - 1)$$

**В ТЭ значение рН определяется
ионами водорода,
поступающими за счет
автопротолиза воды (если
считать, что СО₂ не
поглощается),
по формуле:**

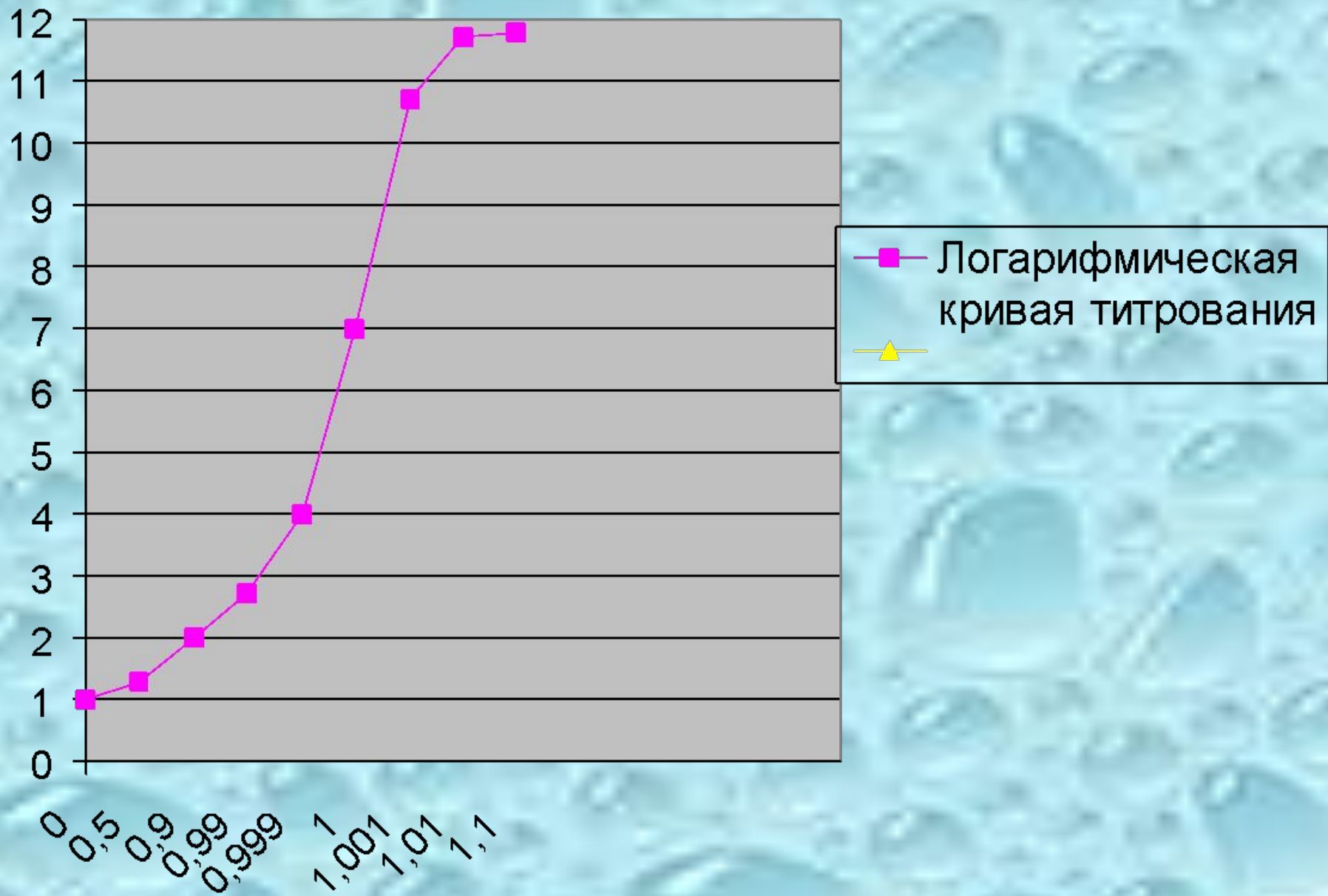
$$pH = 1/2 pK_w$$

Пример 6

Пусть 10,0 мл (V_0) 0,10 М HCl (C_0) титруют 0,10 М (C_T) NaOH.

Допустим, что **ионная сила близка к нулю**. Можно пренебречь также изменением объема. Ионы Na^+ и Cl^- не влияют на кислотно-основное равновесие.

$f = \frac{V_T}{V_0}$	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула расчета pH	Значение pH
0	HCl, H ₂ O	HCl	$pH = -\lg c_0 - \lg(1 - f)$	1,0
0,50	HCl, H ₂ O	HCl		1,3
0,90	HCl, H ₂ O	HCl		2,0
0,99	HCl, H ₂ O	HCl		3,0
0,999	HCl, H ₂ O	HCl		4,0
1,000	H₂O	H₂O	$pH = 1/2 pK_W$ $pH = pK_W + \lg c_T + \lg(f - 1)$	7,0
1,001	NaOH, H ₂ O	NaOH		10,0
1,01	NaOH, H ₂ O	NaOH		11,0
1,10	NaOH, H ₂ O	NaOH		12,0



- 1) ТЭ в этом случае совпадает с точкой нейтральности (рН 7);
- 2) вблизи ТЭ наблюдается резкий скачок рН. Его величина зависит от концентрации титруемого раствора и титранта, а так же от температуры (t). С увеличением концентрации реагентов величина скачка рН на кривой титрования растет, а при их понижении уменьшается;

3) для фиксирования ТЭ
пригоден любой индикатор,
интервал перехода окраски
которого, лежит в пределах
скачка рН.

4) с увеличением
температуры величина
скачка рН на кривой
титрования **уменьшается**

Найдем значения pH, учитывая
изменения объема по
формулам:

$$[A] = \frac{c_0 V_0 - c_T V_T}{V_0 + V_T} = c_0 (1 - f) \frac{V_0}{V_0 + V_T}$$

$$[T] = \frac{V_T c_T - V_{T(TЭ)} c_T}{V_0 + V_T} = c_T (f - 1) \frac{V_{T(TЭ)}}{V_0 + V_T}$$

Как видно, разница в значениях рН с учетом и без учета изменения объема, при титровании **достигает 0,3** единицы рН.

f	0	0,90	0,99	0,999	1,0	1,001	1,01	1,10
рН	1,0	2,3	3,3	4,3	7,0	9,7	10,7	11,7

Индекс крутизны кривой
вблизи ТЭ велик. Для f в
интервале 0,999–1,001:

$$\eta = \frac{\Delta p H}{\Delta V} = \frac{6,0}{(1,001 - 0,999) \cdot 10} = 300$$

Для f от 0,99 до 1,00

$$\eta = \frac{7,0}{(1,00 - 0,99) \cdot 10} = 70$$

Кривая титрования

симметрична относительно ТЭ,

которая совпадает с точкой

нейтральности.

7.7

Определение очень слабых кислот и оснований (с $K < 10^{-8}$) и смесей электролитов с близкими константами в водной среде

проблематично, т.к. скачок рН очень мал и трудно подобрать индикатор.

В этом случае используют метод усиления или ослабления донорно-акцепторной способности электролитов в неводных средах или смешанных водно-органических средах.

Титруемо е вещество	Растворитель	Титрант	Индикаторы (изменение окраски)
Основани е	<u>Кислотный:</u> CH_3COOH (безв.) <u>Инертный</u> метилэтилкетон	HClO_4 в уксусной кислоте	Метилловый красный (фиолетовый – сине- зеленый)
Кислота	<u>Основной:</u> Этилендиамин, пиридин смесь CH_3OH с C_6H_6 , третбутиловый спирт	Гидроксид тетрабутила ммония $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	o- нитроанилин (желтый – оранжевый) Фенолфтале ин (желтый – синий)

**Благодарим за
внимание!**