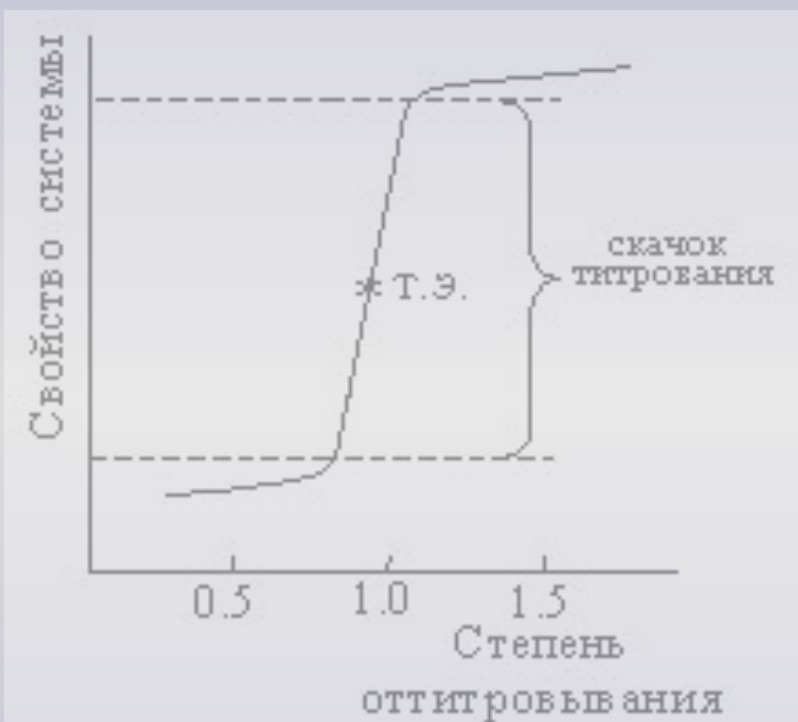


# **ЛЕКЦИЯ 6**

## **Кривые титрования: построение и анализ**



Если построить зависимость измеряемого свойства системы -  $Y$  от добавленного объема раствора титранта -  $V(R)$  или от степени оттитровывания определяемого вещества -  $\tau$ , то получится S-образная кривая, которую называют **кривой титрования**.



**Степень оттитровывания** – это отношение количества молей эквивалентов добавленного титранта к количеству молей эквивалентов определяемого вещества:

$$\tau = \frac{C\left(\frac{1}{z_1} R\right) \cdot V(R)}{C\left(\frac{1}{z_2} X\right) \cdot V(X)}$$

( $\tau$  характеризует долю прореагировавшего вещества по отношению к исходному).

Резкое изменение изучаемого свойства системы при изменении степени оттитровывания в интервале от 0,999 до 1,001 (99,9% ÷ 100,1%) называют **скачком титрования**.

# Титрование сильных кислот растворами сильных оснований

Для построения кривой титрования следует провести расчет значений  $pH$ :

- 1) до точки эквивалентности ( $\tau < 1$ );
- 2) в точке эквивалентности ( $\tau = 1$ );
- 3) после точки эквивалентности ( $\tau > 1$ ).

1) При  $\tau < 1$  для сильной кислоты  $pH = -\lg C(НА)$ .

$$C(НА) = \underset{\text{осталось}}{C_0} - \underset{\text{было}}{C_0 \cdot \tau} \quad \text{или} \quad C(НА) = C_0 \cdot (1 - \tau)$$

*оттитровали*

$$pH = -\lg C_0 \cdot (1 - \tau).$$

2) При  $\tau = 1$  будет достигнута точка эквивалентности (совпадает с точкой нейтральности раствора)

$$pH = pOH = 7.$$

3) При  $\tau > 1$   $НА$  полностью вступила в реакцию, поэтому  $pH$  раствора определяется добавленным избытком сильного основания.

$$pH = pK_{H_2O} + \lg C(ВОН) = 14 + \lg C(ВОН).$$

$$C(ВОН) = \underset{\text{избыток}}{C_0 \cdot \tau} - \underset{\text{добавлено}}{C_0} \underset{\text{всего}}{\quad} = \underset{\text{прореагировало}}{C_0} \underset{\text{при титровании}}{\quad} = C_0 \cdot (\tau - 1),$$

$$pH = pK_{H_2O} + \lg C_0 \cdot (\tau - 1) = 14 + \lg C_0 \cdot (\tau - 1)$$

Таблица – Расчет  $pH$  для построения кривой титрования  $HCl$

$$C\left(\frac{1}{z_1} HA\right) = C\left(\frac{1}{z_2} BOH\right) = C_0$$

раствором  $NaOH$

№	$V(NaOH)$ мл	$\tau = \frac{V(NaOH)}{V(HCl)}$	$pH$
1	0	0	$pH = -\lg C_0(1-\tau) = -\lg 10^{-1} = 1,0$
2	5,00	$5,00/10,00 = 0,500$	$pH = -\lg C_0(1-\tau) = -\lg(10^{-1} \cdot 0,5) = 1,3$
3	9,00	$9,00/10,00 = 0,900$	$pH = -\lg C_0(1-\tau) = -\lg(10^{-1} \cdot 0,1) = 2,0$
4	9,90	$9,90/10,00 = 0,990$ (р-р недотитрован на 1,0%)	$pH = -\lg C_0(1-\tau) = -\lg(10^{-1} \cdot 0,01) = 3,0$
5	9,99	$9,99/10,00 = 0,999$ (р-р недотитрован на 0,1%)	$pH = -\lg C_0(1-\tau) = -\lg(10^{-1} \cdot 0,001) = 4,0$
6	10,00	$10,00/10,00 = 1,000$ (точка эквивалентности)	$pH = 7,0$
7	10,01	$10,01/10,00 = 1,001$ (р-р перетитрован на 0,1%)	$pH = 14 + \lg C_0(\tau - 1) = 14 + \lg(10^{-1} \cdot 0,001) =$ $= 14,0 - 4,0 = 10,0$
8	10,10	$10,10/10,00 = 1,010$ (р-р перетитрован на 1,0%)	$pH = 14 + \lg C_0(\tau - 1) = 14 + \lg(10^{-1} \cdot 0,01) =$ $= 14,0 - 3,0 = 11,0$
9	11,00	$11,00/10,00 = 1,100$	$pH = 14 + \lg C_0(\tau - 1) = 14 + \lg(10^{-1} \cdot 0,100) =$ $= 14,0 - 2,0 = 12,0$
10	15,00	$15,00/10,00 = 1,500$	$pH = 14 + \lg C_0(\tau - 1) = 14 + \lg(10^{-1} \cdot 0,500) =$ $= 14,0 - 1,3 = 12,7$

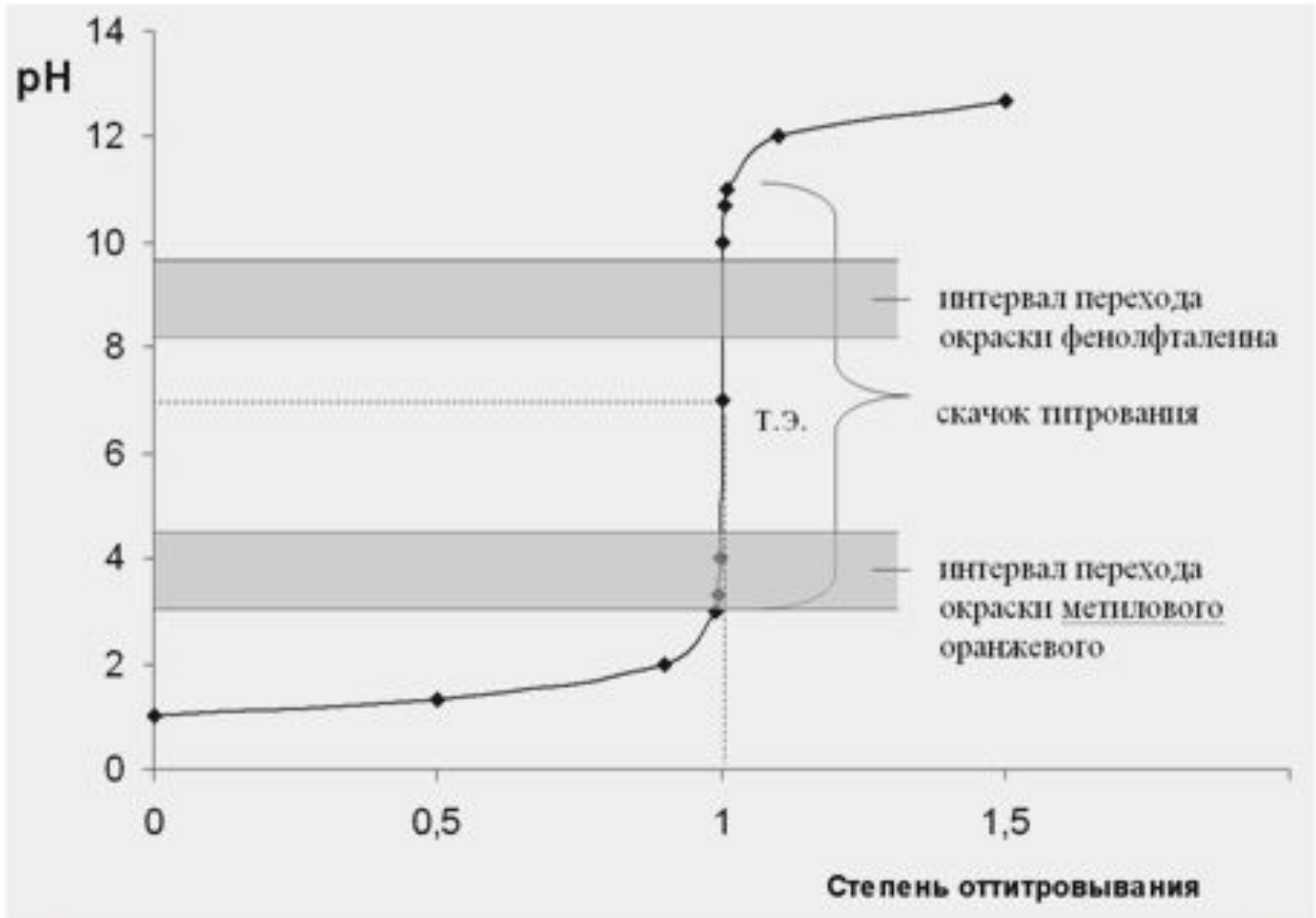


Рисунок 4.5 - Кривая титрования раствора  $HCl$  раствором  $NaOH$

## Анализ кривой титрования сильных кислот (оснований)

Скачок титрования ( $\Delta pH$ ) можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta pH = pH_{T=1,001} - pH_{T=0,999} = 14 + \lg(C_o \cdot 0,001) + \lg(C_o \cdot 0,001) = 8 + 2 \lg C_o.$$

Величина скачка на кривой титрования для сильных кислот (оснований) зависит:

- от концентрации титранта и титруемого раствора (при  $C_o \leq 10^{-4}$  моль/л на кривой титрования скачок будет отсутствовать);
- от температуры, поскольку с изменением температуры меняется  $K_{H_2O}$  ( $pK_{H_2O}$ ) (при температуре  $100^{\circ}C$   $K_{H_2O} = 10^{-12}$ ;  $pK_{H_2O} = 12$ ). Чем выше температура, тем меньше  $\Delta pH$ .

При относительной погрешности 0,1% величина скачка при титровании  $HCl$  с концентрацией 0,1000 М децимолярным раствором  $NaOH$  составит:

$$\Delta pH = pH_{T=1,001} - pH_{T=0,999} = 6 \text{ (pH меняется в интервале от 4 до 10).}$$

При относительной погрешности 1,0% величина скачка составит:

$$\Delta pH = pH_{T=1,010} - pH_{T=0,990} = 8 \text{ (pH меняется в интервале от 3 до 11).}$$

# Титрование слабых кислот растворами сильных оснований

Для построения кривой титрования рассчитываем значения  $pH$ :

1) При  $\tau = 0$  имеем раствор слабой кислоты с концентрацией  $C_0$

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \lg C_0$$

2) при  $0 < \tau < 1$  в растворе образовался буферный раствор

$$pH = pK_A + \lg \frac{C_0 \cdot \tau}{C_0 \cdot (1 - \tau)} = pK_A + \lg \frac{\tau}{1 - \tau}$$

3) При  $\tau = 1$ : в точке эквивалентности имеем соль сильного основания и слабой кислоты, которая подвергается гидролизу:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

4) При  $\tau > 1$ :  $pH$  определяется избытком добавленного титранта – сильного основания

$$pH = pK_{H_2O} + \lg C_0 \cdot (\tau - 1) = 14 + \lg C_0 \cdot (\tau - 1).$$

Таблица - Расчет pH для построения кривой титрования  $CH_3COOH$  раствором  $NaOH$  ( $C(CH_3COOH) = C(NaOH) = C_0 = 0,1000$  моль/л;  $V(CH_3COOH) = 10,00$  мл;  $K_A = 1,7 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_A = 4,75$ )

№	$V(NaOH)$ , мл	$\tau = \frac{V(NaOH)}{V(CH_3COOH)}$	pH
1	0	0	$pH = \frac{1}{2} \cdot pK_A - \frac{1}{2} \cdot \lg C_0 =$ $= \frac{1}{2} \cdot 4,74 - \frac{1}{2} \cdot \lg 10^{-1} = 2,37 + 0,5 = 2,87$
2	5,00	$5,00/10,00 = 0,500$ (т. полутитрования)	$pH = pK_A + \lg \tau / (1 - \tau) =$ $= 4,74 + \lg 1 = 4,74$
3	9,00	$9,00/10,00 = 0,900$	$pH = pK_A + \lg \tau / (1 - \tau) =$ $= 4,74 + \lg 9 = 5,65$
4	9,90	$9,90/10,00 = 0,990$ (р-р недотитрован на 1,0%)	$pH = pK_A + \lg \tau / (1 - \tau) =$ $= 4,74 + \lg 99 = 6,74$
5	9,99	$9,99/10,00 = 0,999$ (р-р недотитрован на 0,1%)	$pH = pK_A + \lg \tau / (1 - \tau) =$ $= 4,74 + \lg 999 = 7,74$
6	10,00	$10,00/10,00 = 1,000$ (точка эквивалентности)	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \lg C_0 =$ $= 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,74 + \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 9,37 - 0,5 = 8,87$
7	10,01	$10,01/10,00 = 1,001$ (р-р перетитрован на 0,1%)	$pH = 14 + \lg C_0 (\tau - 1) = 14 + \lg (10^{-1} \cdot 0,001) =$ $= 14,0 - 4,0 = 10,0$
8	10,10	$10,10/10,00 = 1,010$ (р-р перетитрован на 1,0%)	$pH = 14 + \lg C_0 (\tau - 1) = 14 + \lg (10^{-1} \cdot 0,001) =$ $= 14,0 - 3,0 = 11,0$
9	11,00	$11,00/10,00 = 1,100$	$pH = 14 + \lg C_0 (\tau - 1) = 14 + \lg (10^{-1} \cdot 0,100) =$ $= 14,0 - 2,0 = 12,0$
10	15,00	$15,00/10,00 = 1,500$	$pH = 14 + \lg C_0 (\tau - 1) = 14 + \lg (10^{-1} \cdot 0,500) =$ $= 14,0 - 1,3 = 12,7$



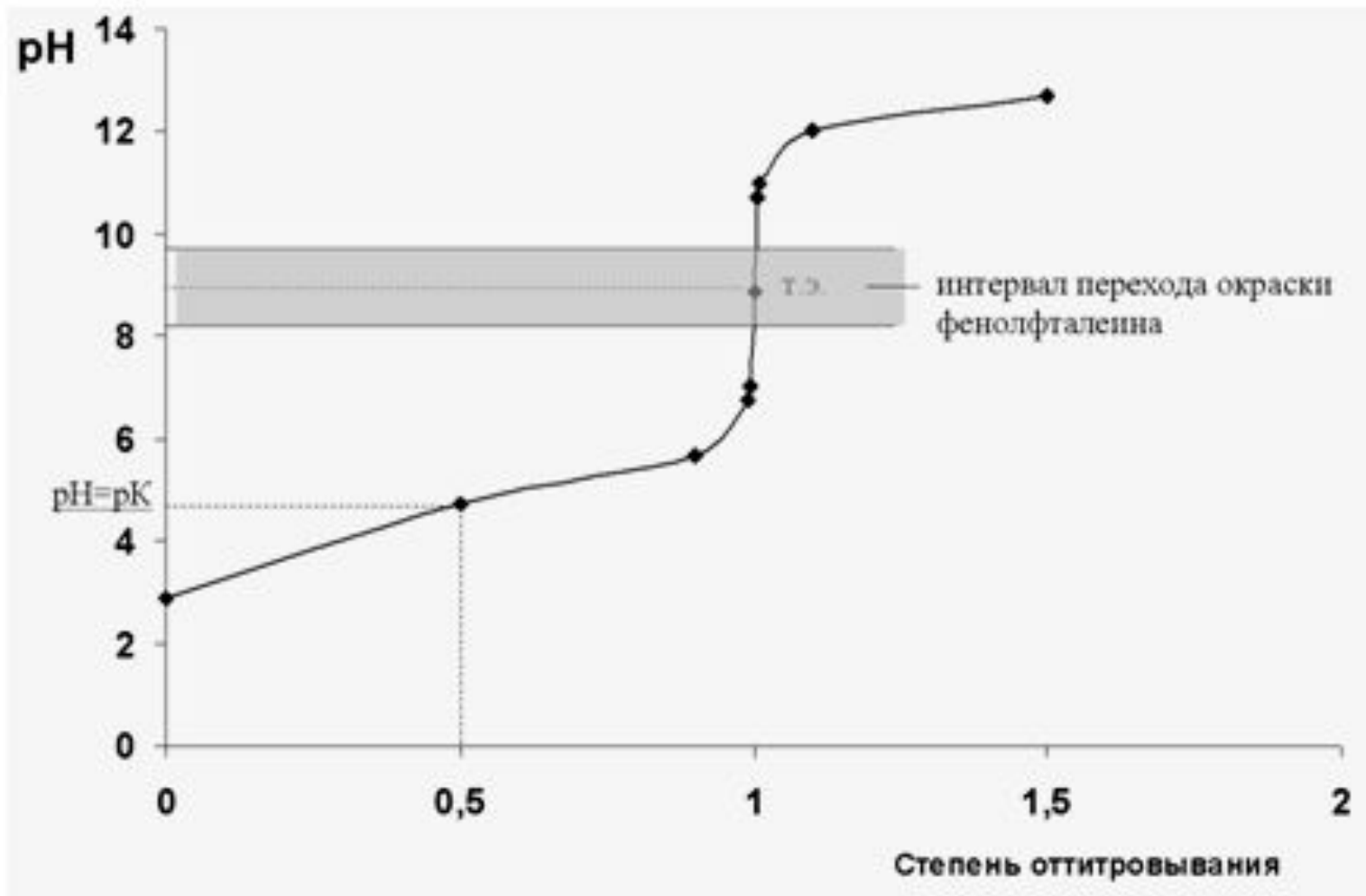


Рисунок 4.6 - Кривая титрования  $CH_3COOH$  раствором  $NaOH$  ( $C(CH_3COOH) = C(NaOH) = 0,1000$  моль/л;  $V(CH_3COOH) = 10,00$  мл)

# Анализ кривой титрования слабых кислот (оснований)

Скачок титрования ( $\Delta pH$ ) можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta pH = pH_{T=1,001} - pH_{T=0,999} = 8 + \lg C_o - pK_A$$

Величина скачка на кривой титрования для слабых кислот (оснований) зависит:

- от концентрации титранта и титруемого раствора: чем меньше  $C_o$ , тем меньше  $\Delta pH$ ;
- от температуры, поскольку с изменением температуры меняется  $K_{H_2O}$  ( $pK_{H_2O}$ ) (при температуре  $100^\circ C$   $K_{H_2O} = 10^{-12}$ ;  $pK_{H_2O} = 12$ ). Чем выше температура, тем меньше  $\Delta pH$ .
- от силы кислоты -  $K_A$  (и, соответственно, основания -  $K_B$ ):  
чем слабее кислота (основание), тем меньше скачок.

При  $K \leq 10^{-7}$  ( $pK \geq 7$ ) и  $C_o = 10^{-1}$  моль/л скачка на кривой титрования не будет.

При относительной погрешности 0,1% величина скачка при титровании  $CH_3COOH$  с концентрацией 0,1000 М децимолярным раствором  $NaOH$  составит:

$$\Delta pH = pH_{T=1,001} - pH_{T=0,999} = 2,26 \text{ (pH меняется в интервале от 7,74 до 10,0).}$$

При относительной погрешности 1,0% величина скачка составит:

$$\Delta pH = pH_{T=1,010} - pH_{T=0,990} = 4,26 \text{ (pH меняется в интервале от 6,74 до 11,0).}$$

## Титрование многопротонных кислот

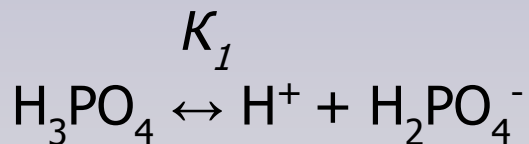
При титровании многопротонных кислот (которые также можно рассматривать как смесь нескольких кислот), сначала должна вступить в реакцию (оттитровываться) более сильная кислота, а затем - более слабая.

Ступенчатое титрование становится возможным, если выполняются следующие условия:

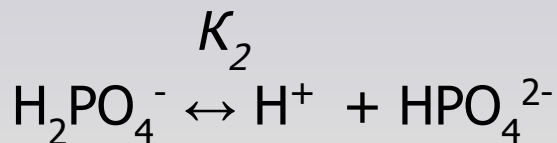
- $K_A \geq 10^{-7}$  ( $pK_A \leq 7$ ), т.е. на кривой титрования наблюдается скачок, достаточный для титриметрических определений;
- $K_i/K_{i+1} \geq 10^4$  – только в этом случае возможно раздельное титрование кислот.

Если  $K_1$  и  $K_2$  различаются меньше, чем на 4 порядка, то кислоты по силе близки, и при реакции с едким натром происходит замещение протонов в обеих кислотах практически одновременно. На кривой титрования стадии замещения двух протонов сливаются в один скачок.

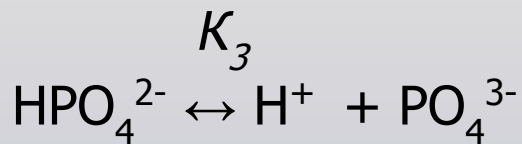
Рассмотрим кривую титрования фосфорной кислоты. По справочнику кислотные свойства  $\text{H}_3\text{PO}_4$  можно охарактеризовать тремя константами, которые соответствуют следующим процессам диссоциации:



$$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3} \quad pK_1 = 2,15$$



$$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8} \quad pK_2 = 7,21$$



$$K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13} \quad pK_3 = 12,30$$

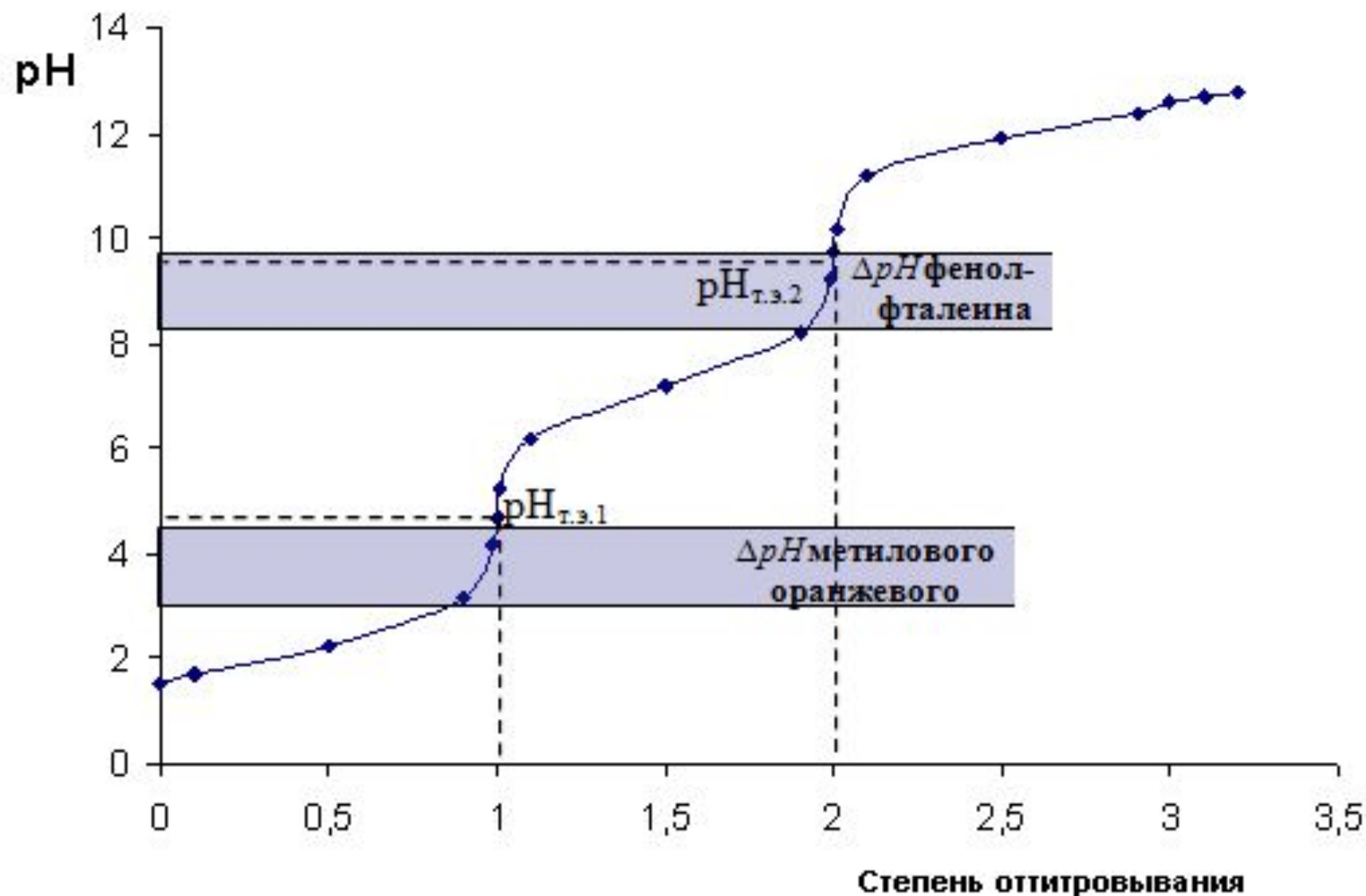
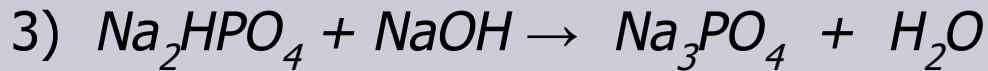
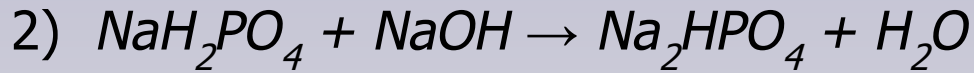
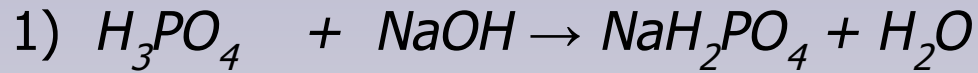


Рисунок 4.7 - Кривая титрования  $H_3PO_4$  раствором  $NaOH$   
 ( $C(H_3PO_4)=0,1$  моль/л;  $V(H_3PO_4)=10,00$  мл;  $C(NaOH)=0,1$  моль/л)

В процессе титрования фосфорной кислоты раствором гидроксида натрия протекают следующие химические реакции:



В точках эквивалентности образуются кислые соли,  $pH$  которых рассчитывают по формуле

$$pH_{m.э.i} = \frac{pK_i + pK_{i+1}}{2}$$

$$pH_{m.э.1} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2,15 + 7,21}{2} = 4,68$$

$$pH_{m.э.2} = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7,21 + 12,30}{2} = 9,76$$

## Задачи

**1.** Кислоту  $\text{H}_2\text{A}$  ( $K_1 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-8}$ ) можно оттитровать раствором  $\text{NaOH}$  до образования:

- a)  $\text{Na}_2\text{A}$ ;
- b)  $\text{NaHA}$ ;
- c) нельзя оттитровать.

**2.** Кислоту  $\text{H}_4\text{A}$  ( $K_1 = 2,45 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_2 = 1,1 \cdot 10^{-11}$ ,  $K_3 = 1 \cdot 10^{-15}$ ) можно оттитровать раствором  $\text{NaOH}$  до образования:

- a)  $\text{NaH}_3\text{A}$ ;
- b)  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{A}$ ;
- c)  $\text{Na}_3\text{HA}$ ;
- d) нельзя оттитровать.

**3.** Кислоту  $\text{H}_2\text{A}$  ( $K_1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$ ) нельзя оттитровать до кислой соли, потому что:

- a)  $K_1 > 10^{-4}$ ;
- b)  $K_2 < 10^{-4}$ ;
- c)  $K_1 > 10^{-7}$ ;

d)  $\frac{K_1}{K_2} < 10^4$ .