

# Индикаторы

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

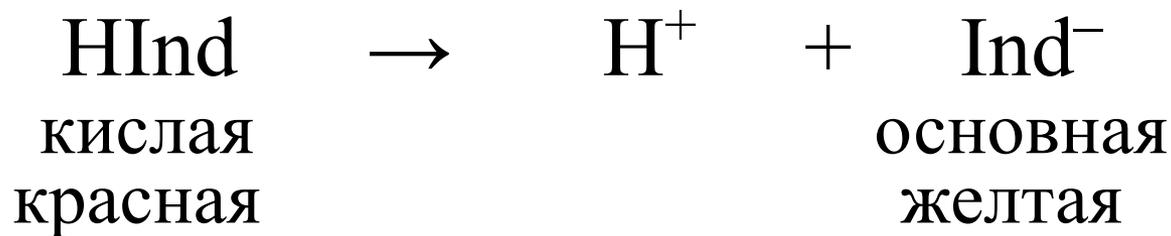
## Требования, предъявляемые к кислотно-основным индикаторам

1. Индикатор должен быть чувствительным, чтобы расход индикатора был как можно меньше
2. Равновесие между двумя формами должно устанавливаться быстро
3. Обе формы или одна из форм должны быть интенсивно окрашены
4. Интервал перехода окраски индикатора не должен быть большим

# Теории кислотно-основных индикаторов

- Ионная теория
- Хромофорная теория
- Ионно-хромофорная теория

Ионная теория: кислотно-основные индикаторы меняют свой цвет при изменении концентрации ионов водорода в растворе, т.е. при изменении рН среды.



## Недостатки:

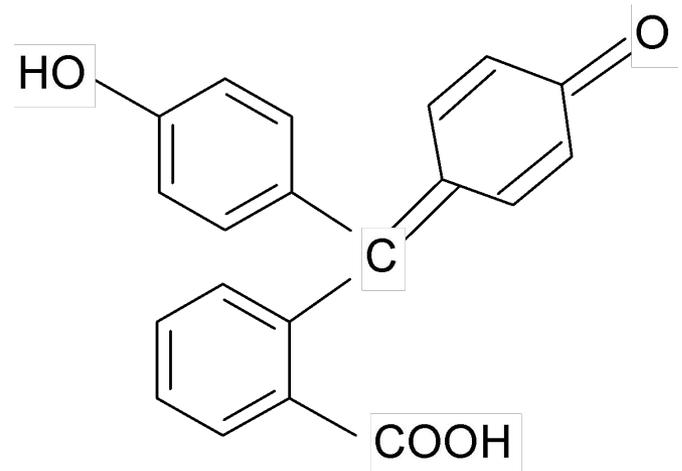
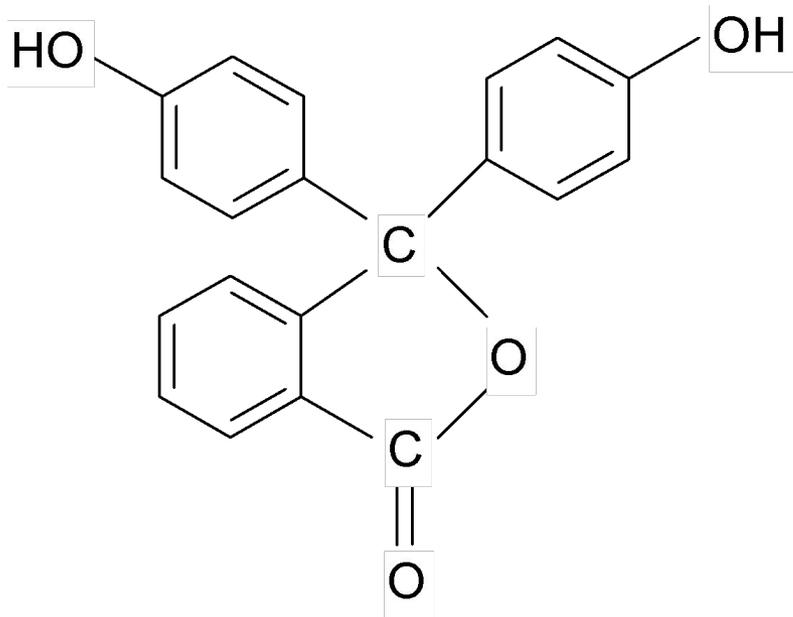
1. Не объясняет природы наличия и изменения окраски индикаторов
2. Не связывает окраску индикаторов с их строением
3. На переход окраски требуется какое время, в то время как ионные реакции протекают быстро

Хромофорная теория: изменение окраски индикатора обусловлено обратимой перегруппировкой атомов в молекуле, в результате которой появляются или исчезают группы, обуславливающие цвет раствора

Хромофорные группы:  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $=\text{C}=\text{S}$ ,  $-\text{N}=\text{O}$  и др

Ауксохромные группы:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$  и др.

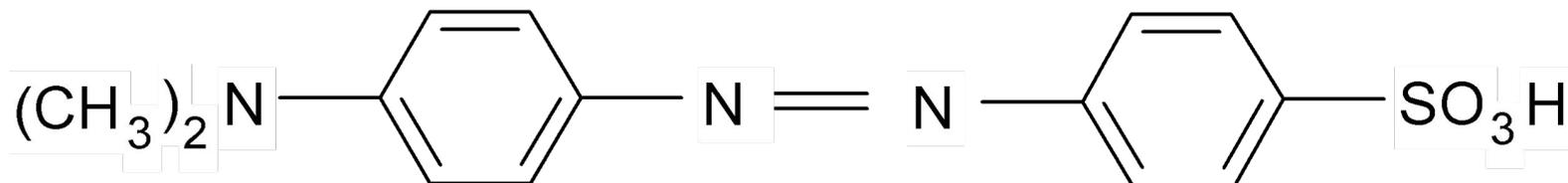
# Фенолфталеин



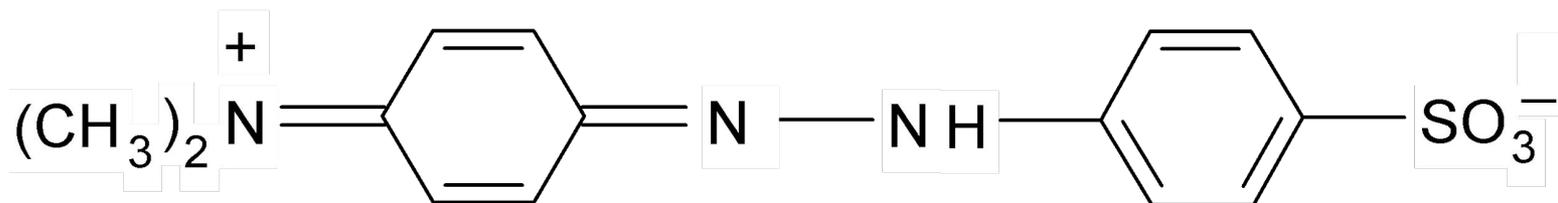
бесцветная

малиновая

# Метилловый оранжевый



желтый цвет



красный цвет

На таутомерные превращения требуется некоторое время, поэтому окраска индикатора изменяется не мгновенно, очевидна взаимосвязь между окраской и строением молекул

Не объясняет, почему изменение происходит при изменении рН раствора

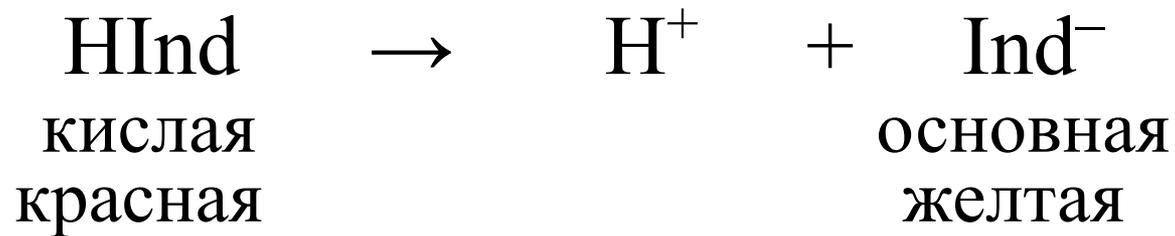
Ионно-хромофорная теория индикаторов:  
отщепление протона или гидроксид-иона  
привод к перегруппировке атомов в молекуле,  
что приводит к изменению цвета индикатора

Объясняет:

Изменение цвета раствора при изменении рН

Изменение окраски во времени

Связывает изменение окраски с его структурой



$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{Ind}} \cdot \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Соотношение  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  зависит от pH р-ра

Человеческий глаз замечает изменение окраски

при 10-кратном избытке одной из форм

$[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] \geq 10$  – наблюдается окраска  
основной формы  $[\text{Ind}^-]$  (желтая)

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{Ind}} + 1$$

$[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] \leq 10$  – наблюдается окраска  
кислой формы  $[\text{HInd}]$  (красная)

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{Ind}} - 1$$

Интервал перехода окраски индикатора:

$$\Delta \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$$

$\Delta \text{pH}$  не всегда охватывает две единицы  $\text{pH}$ , т.к. соотношение концентраций двух форм, необходимое для наблюдения изменения окраски индикатора,  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  не всегда равно 10 и зависит от природы индикатора

м/о	$\Delta \text{pH} = 3,2 - 4,4$	красная – желтая
м/к	$\Delta \text{pH} = 4,2 - 6,2$	красная – желтая
ф/ф	$\Delta \text{pH} = 8,2 - 10,0$	бесцветная – малиновая

Индикаторы часто характеризуют не интервалом перехода окраски индикатора, а показателем титрования  $pT$

$pT$  – это значение  $pH$ , при котором наиболее резко происходит изменение окраски индикатора.

м/о	$\Delta pH = 3,2 - 4,4$	$pT = 4,0$
м/к	$\Delta pH = 4,2 - 6,2$	$pT = 5,5$
ф/ф	$\Delta pH = 8,2 - 10,0$	$pT = 9,0$

# Классификация кислотно-основных индикаторов:

## 1. По строению:

- трифенилметановые индикаторы (ф/ф, ф/к)
- нитроиндикаторы (о-, м-, п-нитрофенолы)
- других структурных типов (лакмус, индофенол, нейтральный красный и др.)

## 2. По способу применения:

- внутренние (ф/ф, ф/к, м/о, т/ф и др.)
- внешние (лакмусовая бумага /красная, нейтральная, синяя/, куркумовая бумага, ф/ф бумага)

### 3. По составу:

- индивидуальные:

(фенолфталеин, метиловый оранжевый и др.)

- смешанные (более резкое изменение окраски):

\* смесь двух индикаторов

(фенолфталеин + тимолфталеин)

\* смесь индикатора с красителем

(фенолфталеин + метиленовый синий)

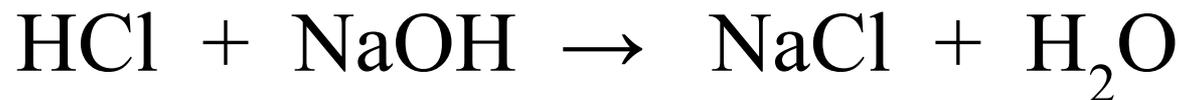
4. По цветности: одноцветные (ф/ф), двухцветные (м/о)

# Кривые кислотно-основного титрования

Отображают графическую зависимость рН титруемого раствора от объема прибавленного титранта или от степени оттитрованности

Анализ кривой титрования позволяет подобрать оптимальные условия титрования (концентрация реагентов, индикатор)

Расчет, построение и анализ кривой титрования  
сильной кислоты сильным основанием



$$C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ M}$$

Изменением объема пренебрегаем

до ТЭ:  $\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}}$

ТЭ:  $\text{pH} = 7$

после ТЭ:  $\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{осн}}$

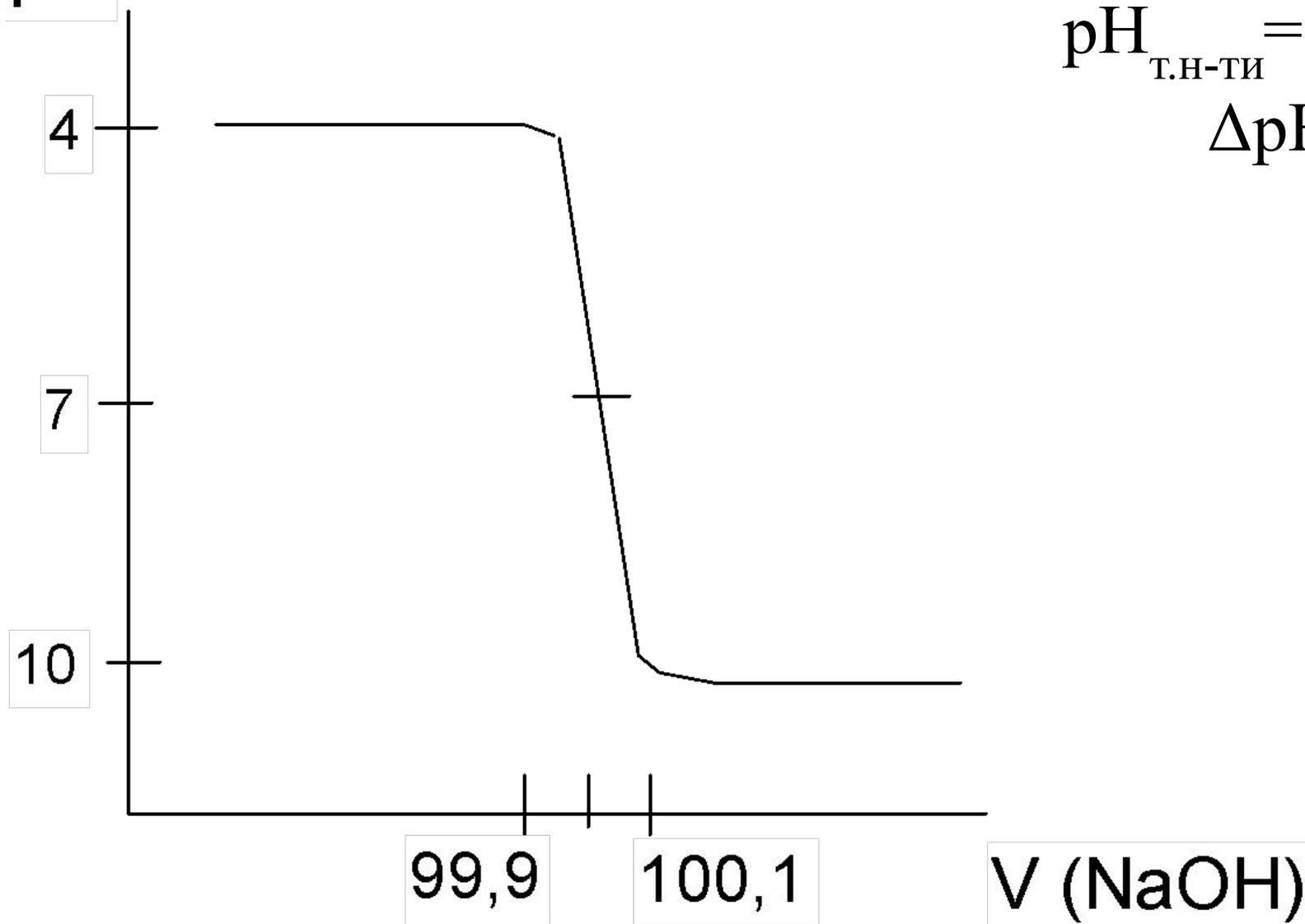
Доб	Отт.	Ост-к	Конц	pH	pH
щ.	к. %	к. %	к-ты	p-ра	C=0,1M
0	0	100	C	$-\lg C$	$-\lg 10^{-1}=1$
90	90	10	$10^{-1}C$	$-\lg 10^{-1}C$	$-\lg 10^{-2}=2$
99	99	1	$10^{-2}C$	$-\lg 10^{-2}C$	$-\lg 10^{-3}=3$
99,9	99,9	0,1	$10^{-3}C$	$-\lg 10^{-3}C$	$-\lg 10^{-4}=4$
100	100	—	—	—	7
		ИЗБ-К	КОНЦ.		
		щ.%	щ.		
100,1	—	0,1	$10^{-3}C$	$14+\lg 10^{-3}C$	$14+\lg 10^{-4}=10$
101	—	1	$10^{-2}C$	$14+\lg 10^{-2}C$	$14+\lg 10^{-3}=11$
110	—	10	$10^{-1}C$	$14+\lg 10^{-1}C$	$14+\lg 10^{-2}=12$

99,9 – 100,1 резкий скачок

pH

$$\text{pH}_{\text{Т.Н-ТИ}} = \text{pH}_{\text{ТЭ}}$$

$$\Delta \text{pH} = 6$$



От чего зависит скачок титрования?

$$\begin{aligned}\Delta\text{pH} &= \text{pH}_{100,1} - \text{pH}_{99,9} = 14 + \lg 10^{-3}C - (-\lg 10^{-3}C) = \\ &= 14 - 3 + \lg C - 3 + \lg C = 8 + 2\lg C\end{aligned}$$

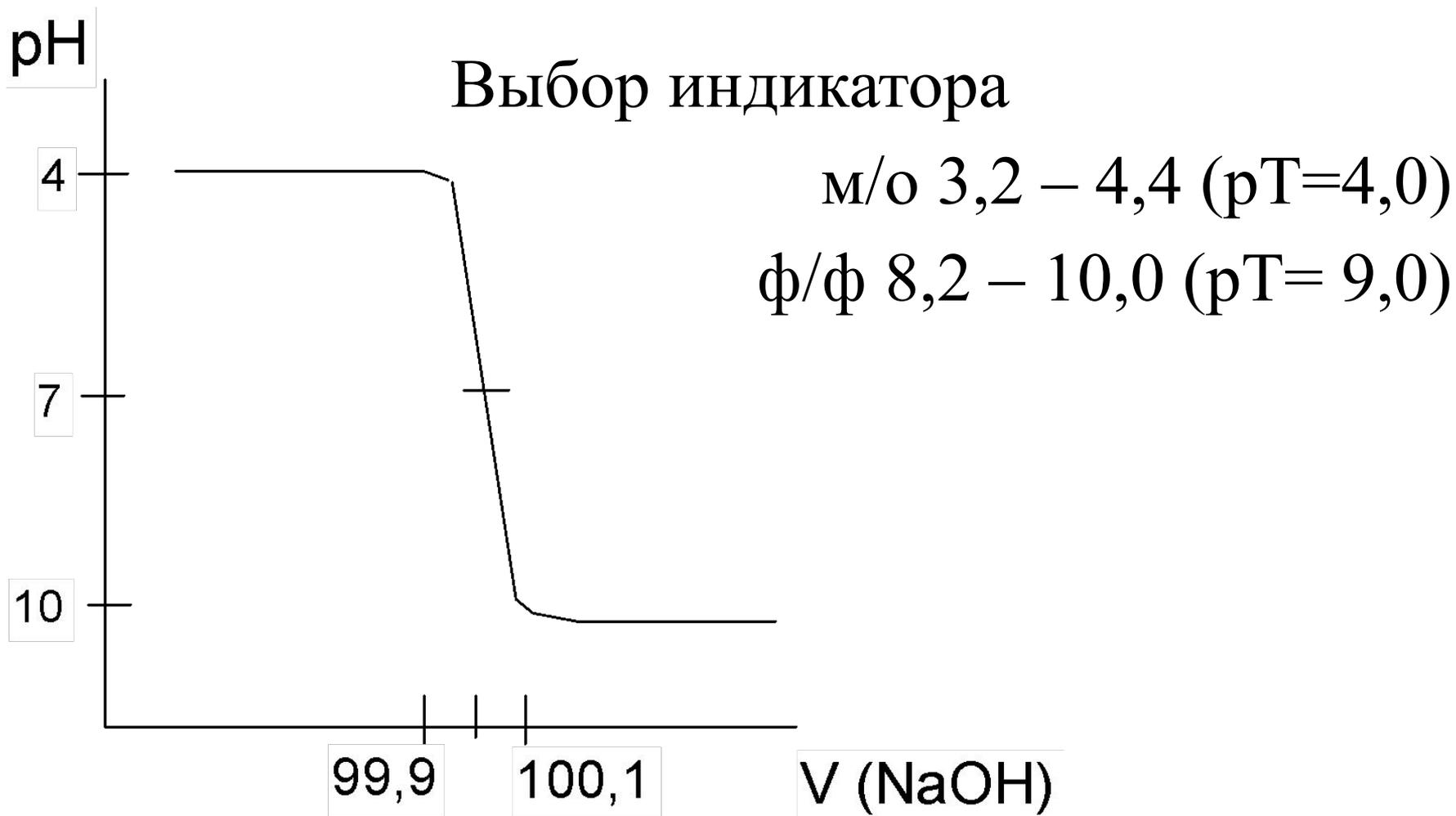
Скачок зависит от:

- Температуры (с увеличением  $t^{\circ}$   $\text{pK}_{\text{воды}}$  уменьшается, скачок уменьшается)
- Концентрации (с уменьшением концентрации скачок уменьшается)

Как зависит скачок титрования от концентрации?

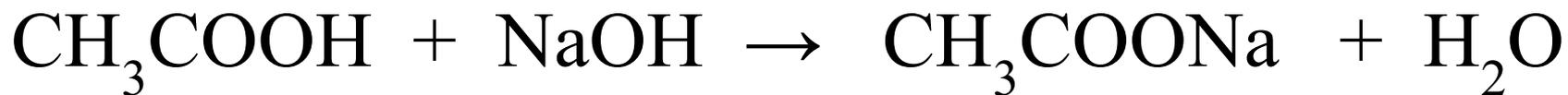
$$\Delta\text{pH} = 8 + 2\lg C$$

C моль/л	$\Delta\text{pH}$
1	8
0,1	$8 - 2 = 6$
0,01	$8 - 4 = 4$
0,001	$8 - 6 = 2$
0,0001	$8 - 8 = 0$



Интервал перехода окраски индикатора  $\Delta pH$   
должен ложиться на вертикальный участок

Расчет, построение и анализ кривой титрования  
слабой кислоты сильным основанием



$$C(\text{HA}) = C(\text{BOH}) = 0,1 \text{ M}$$

$$pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$$

Изменением объема пренебрегаем

В начальный момент: слабая кислота

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{к-ты}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}}$$

До ТЭ: слабая кислота и ее соль

$$pH = pK_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

ТЭ: соль сильного основания и слабой кислоты

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{к-ты}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

За ТЭ: избыток щелочи и соль (гидролиз

подавляется)

$$pH = 14 + \lg C_{\text{осн}}$$

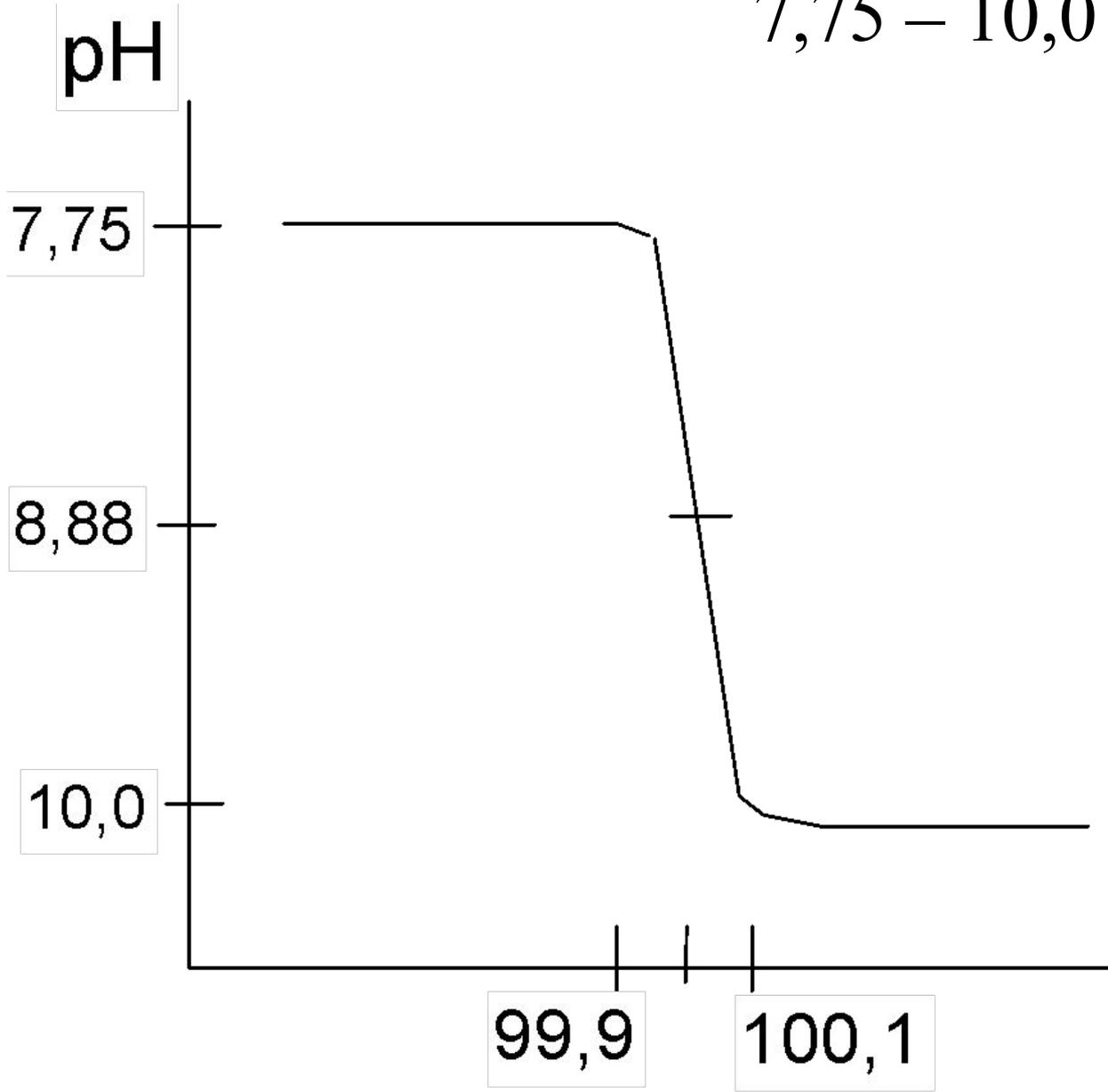
Доб. щел. к-ты, %	Отт-но к-ты	Конц. к-ты	Конц. соли	$\frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$	pH	pH
					p-ра	C=0,1
0	—	C	—	—	$\frac{1}{2}pK_K - \frac{1}{2}lgC_K$	2,88
90	90	$10^{-1}C$	$9 \cdot 10^{-1}C$	$9 \approx 10$	$pK_K + lg10$	5,75
99	99	$10^{-2}C$	$99 \cdot 10^{-2}C$	$99 \approx 10^2$	$pK_K + lg10^2$	6,75
99,9	99,9	$10^{-3}C$	$999 \cdot 10^{-3}C$	$999 \approx 10^3$	$pK_K + lg10^3$	7,75
100	100	—	C	—	$7 + \frac{1}{2}pK_K + \frac{1}{2}lgC_c$	8,88
		изб-к щ. %	конц. щ.			
100,1	—	0,1	$10^{-3}C$	—	$14 + lg10^{-3}C$	10
101	—	1	$10^{-2}C$	—	$14 + lg10^{-2}C$	11
110	—	10	$10^{-1}C$	—	$14 + lg10^{-1}C$	12

7,75 – 10,0 резкий скачок

$$\Delta \text{pH} = 2,25$$

$$\text{pH}_{\text{т.н-ти}} < \text{pH}_{\text{тэ}}$$

Ind –  $\phi/\phi$



От чего зависит скачок титрования?

$$\begin{aligned}\Delta \text{pH} &= \text{pH}_{100,1} - \text{pH}_{99,9} = 14 + \lg 10^{-3} C - (\text{p}K_{\text{к}} + \lg 10^3) = \\ &= 14 - 3 + \lg C - \text{p}K_{\text{к}} - 3 = 8 + \lg C - \text{p}K_{\text{к}}\end{aligned}$$

Скачок зависит от:

- Температуры (с увеличением  $t^{\circ}$   $\text{p}K_{\text{воды}}$  уменьшается, скачок уменьшается)
- Концентрации (с уменьшением концентрации скачок уменьшается)
- Природы кислоты (чем слабее кислота, тем меньше скачок)

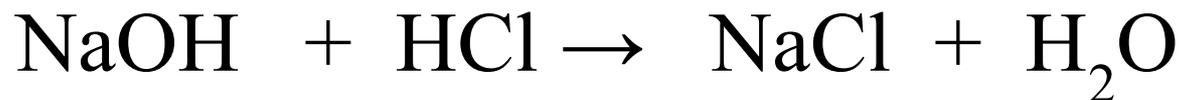
# Как зависит скачок титрования от силы кислоты?

$$\Delta\text{pH} = 8 + \lg C - \text{p}K_{\text{к}}$$

$$C = 0,1 \text{ моль/л} \quad \Delta\text{pH} = 7 - \text{p}K_{\text{к}}$$

Если  $\text{p}K_{\text{к}} \geq 7$        $\Delta\text{pH} = 0$       скачка не будет, и  
нельзя подобрать индикатор

Расчет, построение и анализ кривой титрования  
сильного основания сильной кислотой



$$C(\text{NaOH}) = C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ M}$$

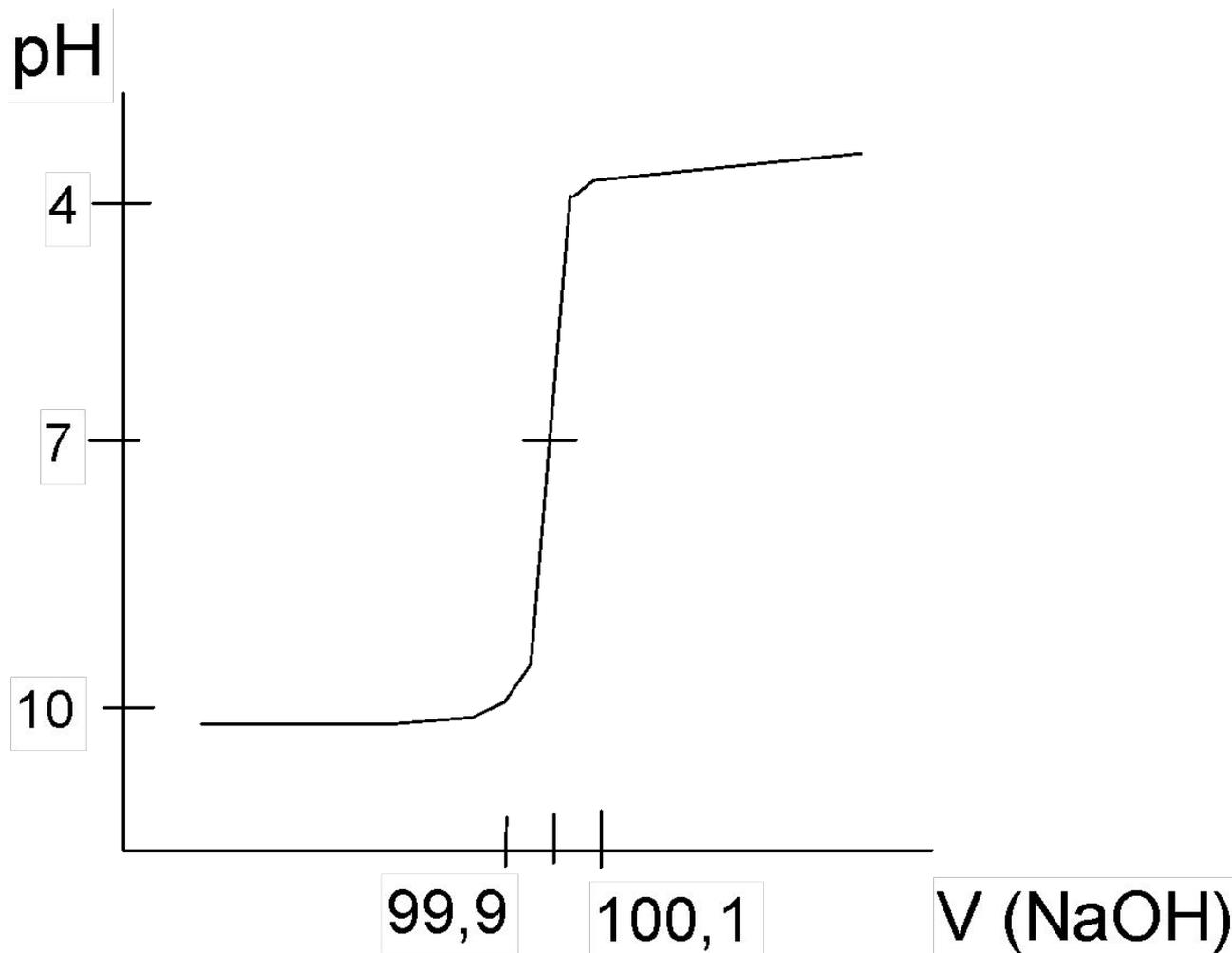
Изменением объема пренебрегаем

до ТЭ :  $\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{осн}}$

ТЭ:  $\text{pH} = 7$

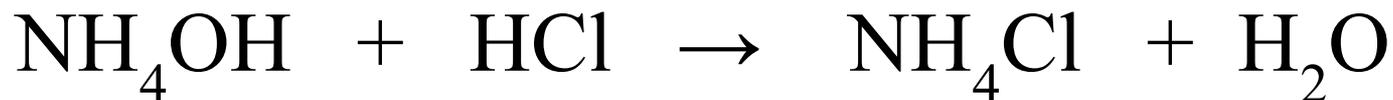
после ТЭ:  $\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}}$

Доб к.	Отт. щ. %	Ост-к щ. %	Конц щ-чи	pH p-ра	pH C=0,1M
0	0	100	C	$14+\lg C$	13
90	90	10	$10^{-1}C$	$14+\lg 10^{-1}C$	12
99	99	1	$10^{-2}C$	$14+\lg 10^{-2}C$	11
99,9	99,9	0,1	$10^{-3}C$	$14+\lg 10^{-3}C$	10
100	100	—	—	—	7
		ИЗб-к к. %	КОНЦ. к.		
100,1	—	0,1	$10^{-3}C$	$-\lg 10^{-3}C$	4
101	—	1	$10^{-2}C$	$-\lg 10^{-2}C$	3
110	—	10	$10^{-1}C$	$-\lg 10^{-1}C$	2



Скачок зависит от температуры и концентрации основания Ind – м/о, ф/ф

Расчет, построение и анализ кривой титрования  
слабого основания сильной кислотой



$$C(\text{NH}_4\text{OH}) = C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ M} \quad \text{pK}$$

$$(\text{NH}_4\text{OH})=4,75$$

Изменением объема пренебрегаем

В начальный момент: слабое основание

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}$$

До ТЭ: слабое основание и его соль

$$pH = 14 - pK_{осн} - \lg \frac{C_{соли}}{C_{осн}}$$

ТЭ: соль сильной кислоты и слабого основания

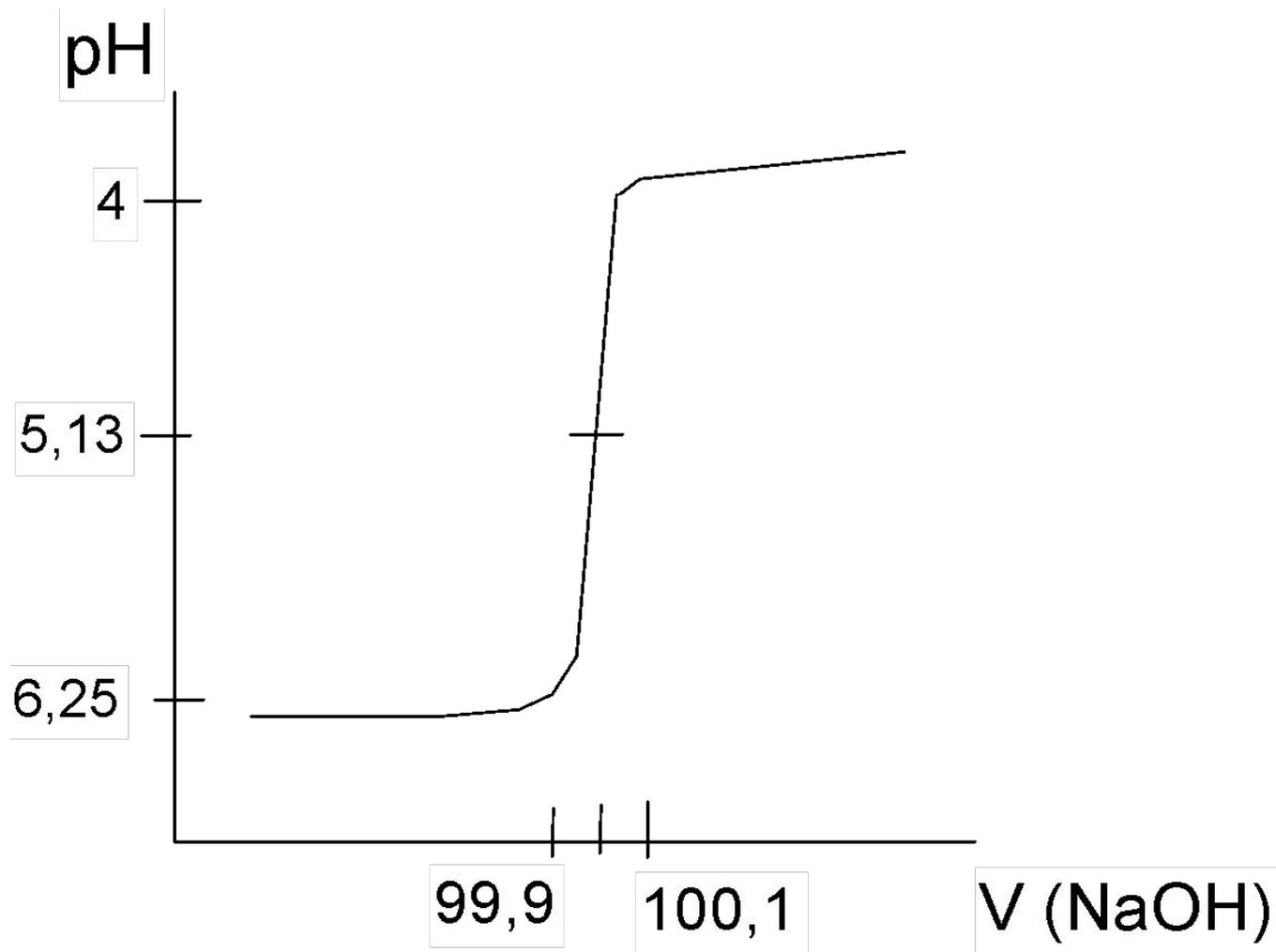
$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg C_{соли}$$

За ТЭ: избыток кислоты и соль (гидролиз

подавляется)

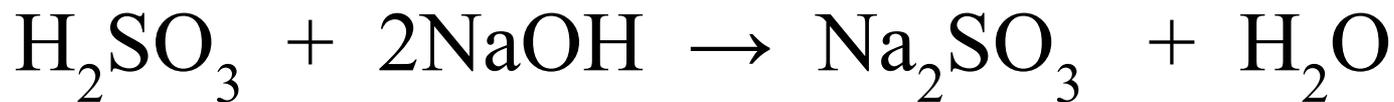
$$pH = - \lg C_{к-ты}$$

Доб. К-ты.	Отт-но осн, %	Конц. осн	Конц. соли	$\frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{осн}}}$	pH р-ра	pH C=0,1
0	—	C	—	—	$14 - \frac{1}{2}pK_o + \frac{1}{2}lgC_o$	12,13
90	90	$10^{-1}C$	$9 \cdot 10^{-1}C$	$9 \approx 10$	$14 - pK_o - lg10$	8,25
99	99	$10^{-2}C$	$99 \cdot 10^{-2}C$	$99 \approx 10^2$	$14 - pK_o - lg10^2$	7,25
99,9	99,9	$10^{-3}C$	$999 \cdot 10^{-3}C$	$999 \approx 10^3$	$14 - pK_o - lg10^3$	6,25
100	100	—	C	—	$7 - \frac{1}{2}pK_o - \frac{1}{2}lgC_c$	5,13
		изб-к к. %	конц. к.			
100,1	—	0,1	$10^{-3}C$	—	$-lg10^{-3}C$	4
101	—	1	$10^{-2}C$	—	$-lg10^{-2}C$	3
110	—	10	$10^{-1}C$	—	$-lg10^{-1}C$	2



Скачок зависит от температуры, концентрации основания, природы основания Ind – м/о <sub>37</sub>

Расчетные формулы pH при титровании  
слабой двухосновной к-ты сильным основанием



Нач:  $\text{H}_2\text{SO}_3$        $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{1\text{к-ты}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}}$



$$\text{pH} = \text{pK}_{1\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$



$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{1\text{к-ты}} + \text{pK}_{2\text{к-ты}}}{2}$$

До 2 ТЭ:  $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$

$$\text{pH} = \text{pK}_{2\text{К-ТЫ}} + \lg \frac{C_{\text{СОЛИ}}}{C_{\text{К-ТЫ}}}$$

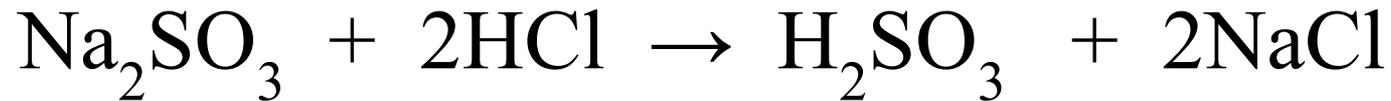
2 ТЭ:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{2\text{К-ТЫ}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{СОЛИ}}$$

За 2 ТЭ: щелочь + соль

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{ОСН}}$$

Расчетные формулы рН при титровании соли слабой двухосновной к-ты сильной кислотой



Нач:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$        $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{2\text{к-ты}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}}$



$$\text{pH} = \text{pK}_{2\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$



$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{1\text{к-ты}} + \text{pK}_{2\text{к-ты}}}{2}$$

До 2 ТЭ:  $\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3$

$$\text{pH} = \text{pK}_{1\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

2 ТЭ:  $\text{H}_2\text{SO}_3$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{1\text{к-ты}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}}$$

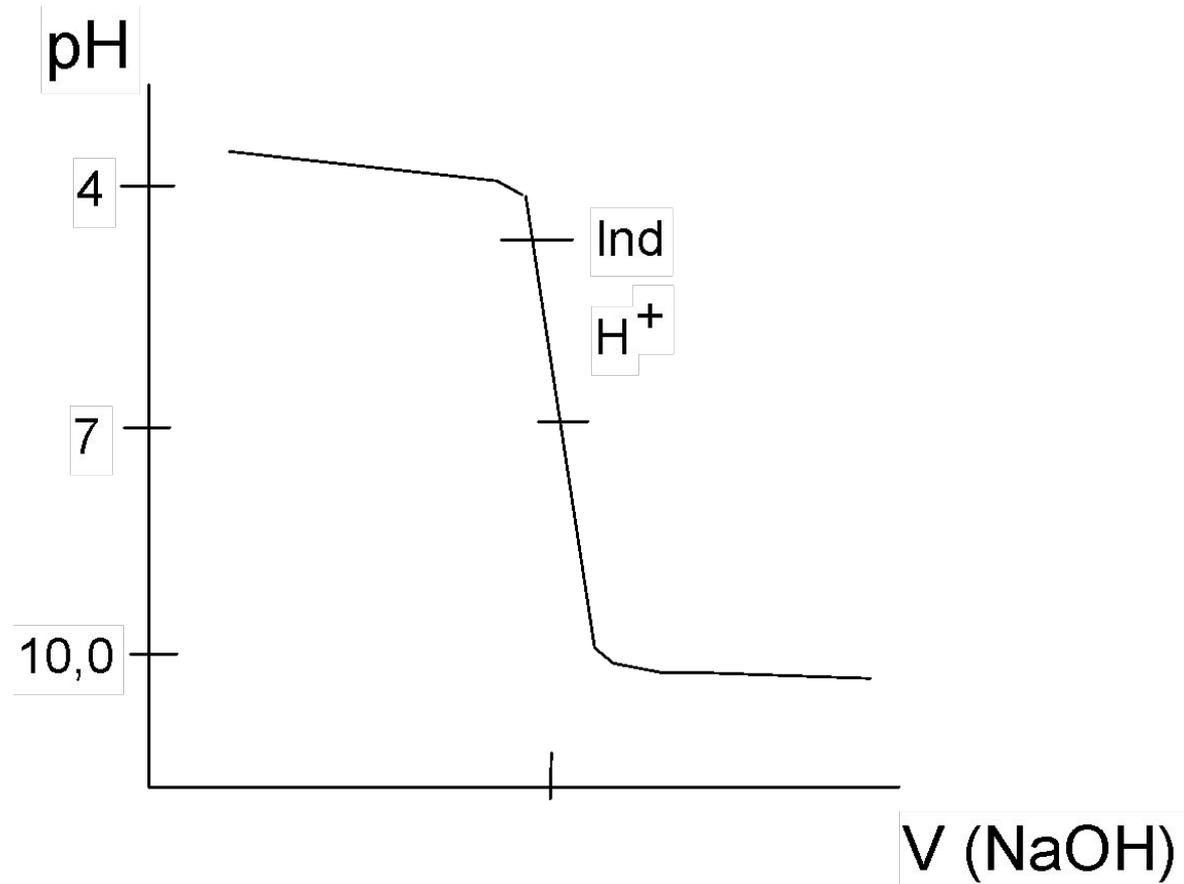
За 2 ТЭ: кислота + соль

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}}$$

# Индикаторные ошибки кислотно-основного титрования

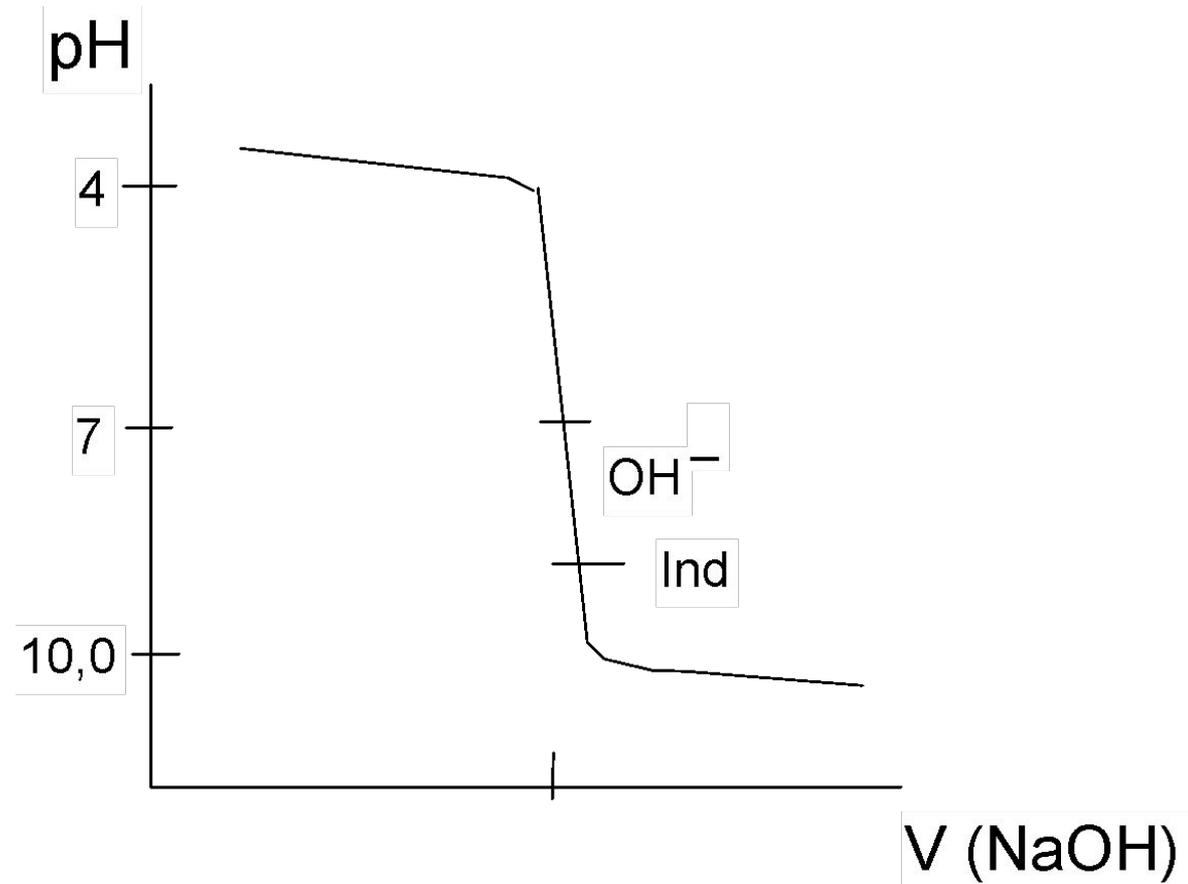
Индикаторные ошибки обусловлены  
несовпадением рН конца титрования ( $pT_{\text{Ind}}$ ) и  
рН точки эквивалентности

# Титрование сильной кислоты сильным основанием



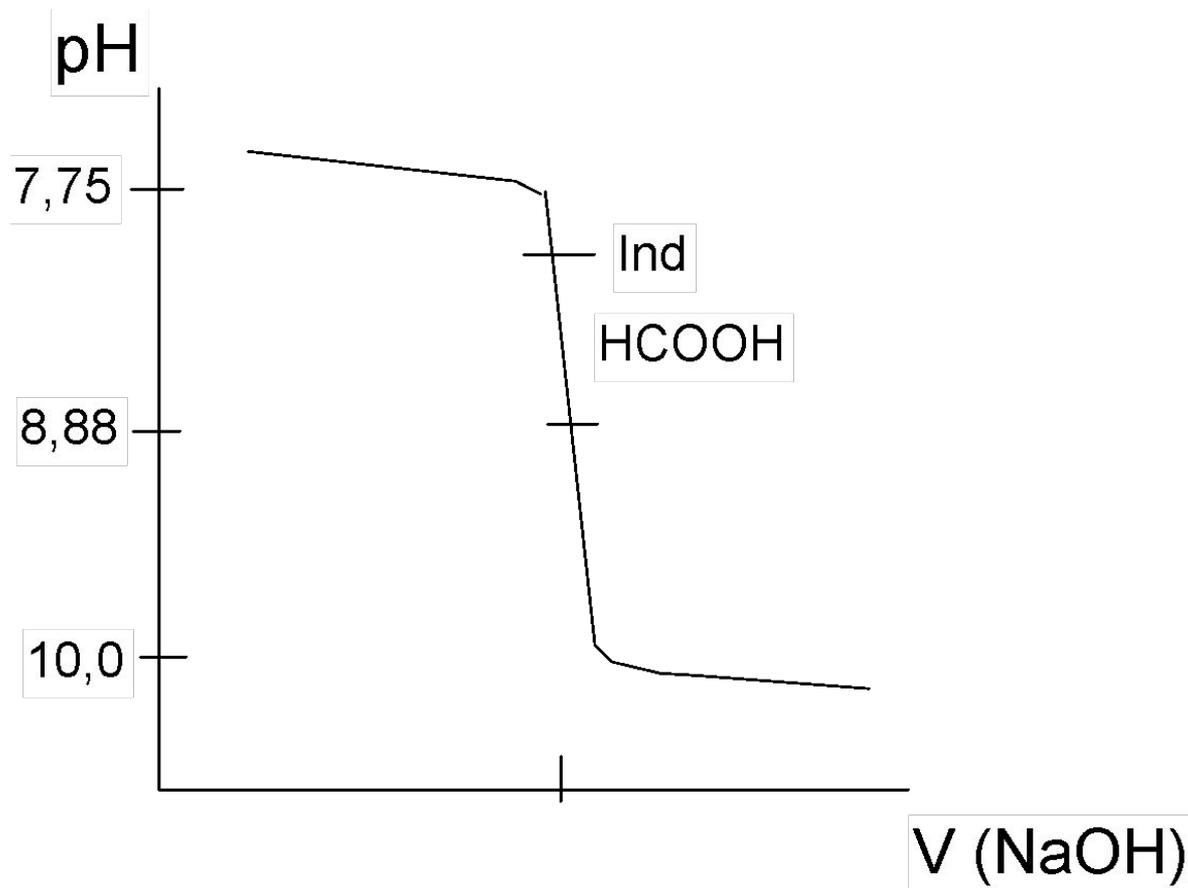
Раствор недотитрован – водородная ошибка

# Титрование сильной кислоты сильным основанием



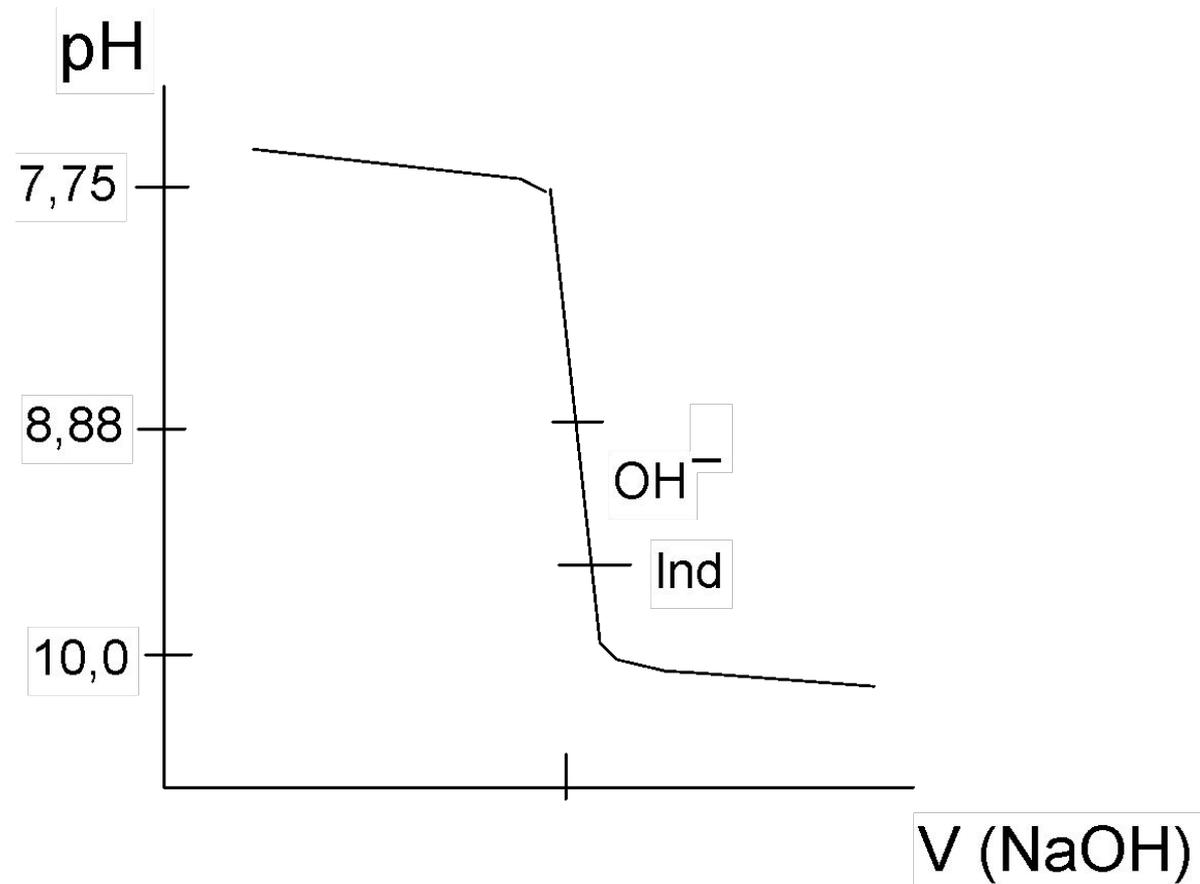
Раствор перетитрован – гидроксильная ошибка

# Титрование слабой к-ты сильным основанием



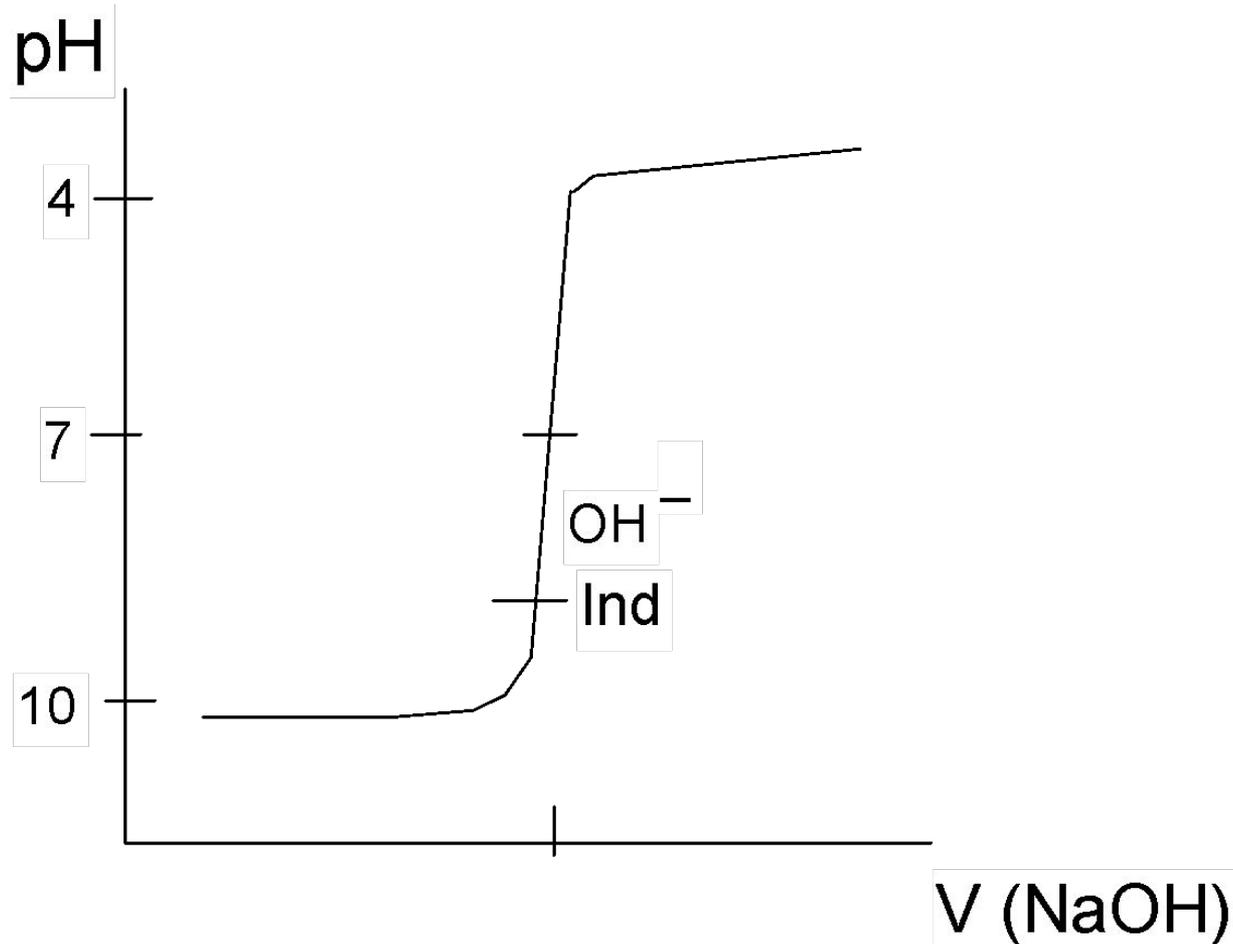
Раствор недотитрован – кислотная ошибка

# Титрование слабой к-ты сильным основанием



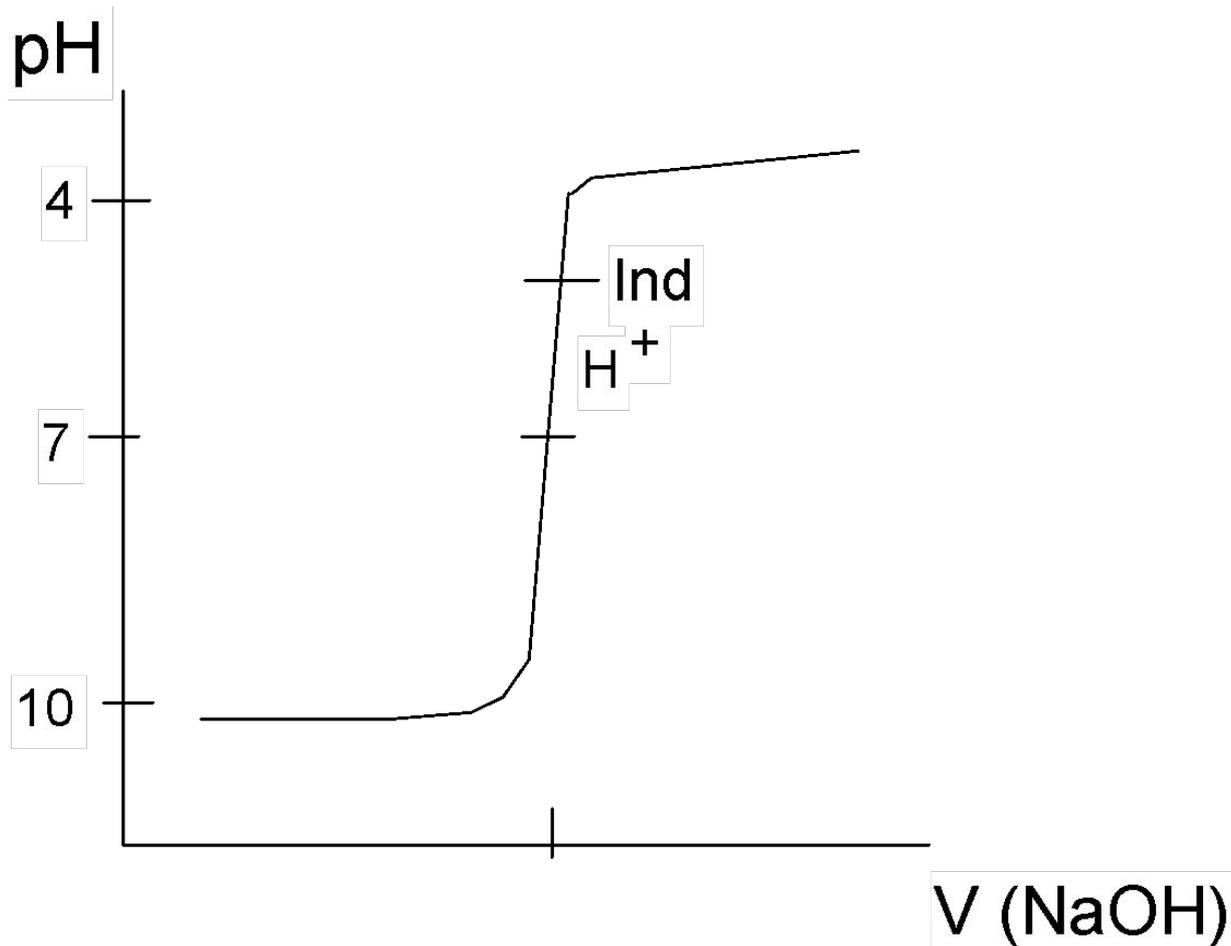
Раствор перетитрован – гидроксильная ошибка

# Титрование сильного основания сильной кислотой



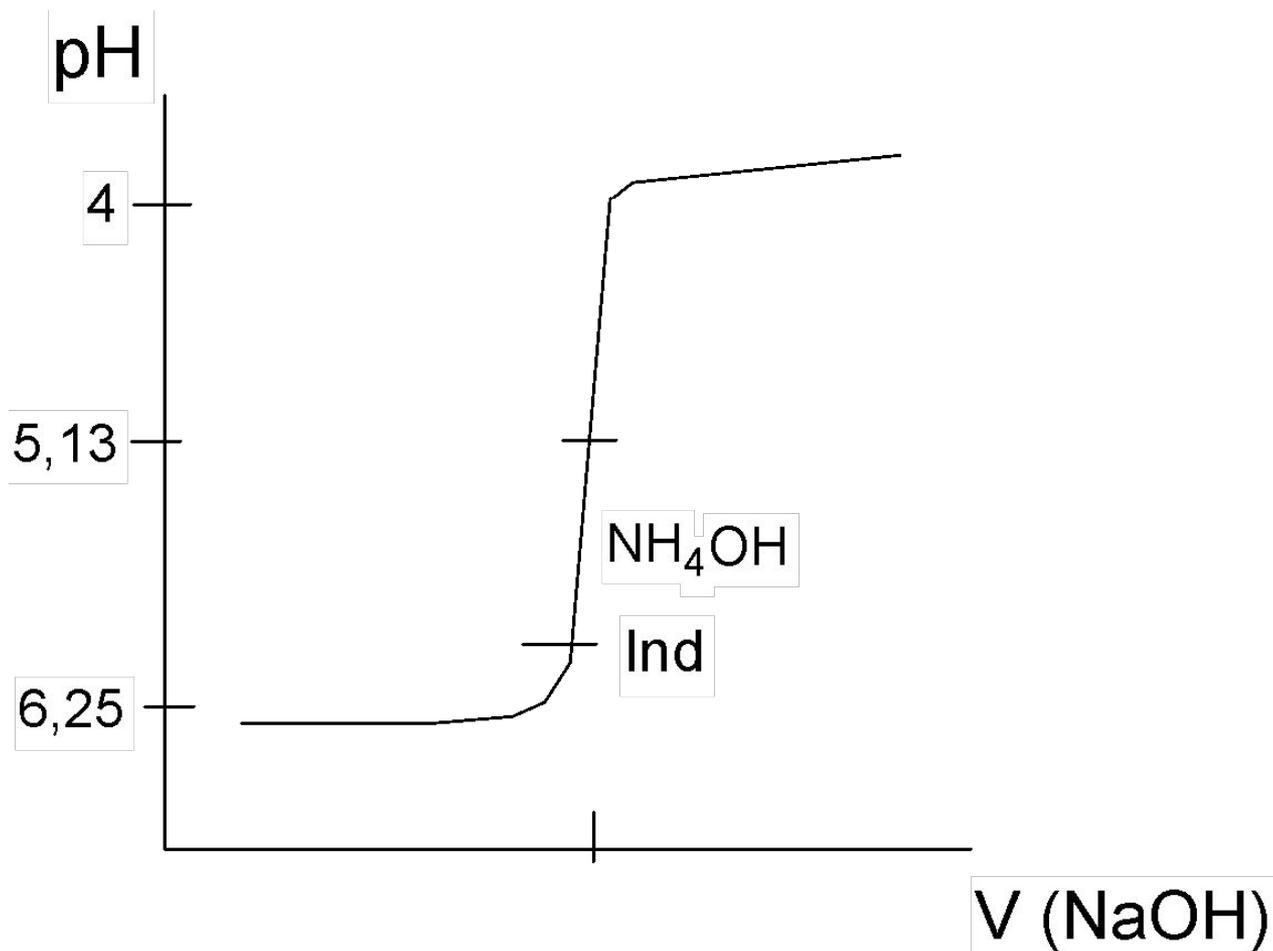
Раствор недотитрован – гидроксильная ошибка

# Титрование сильного основания сильной кислотой



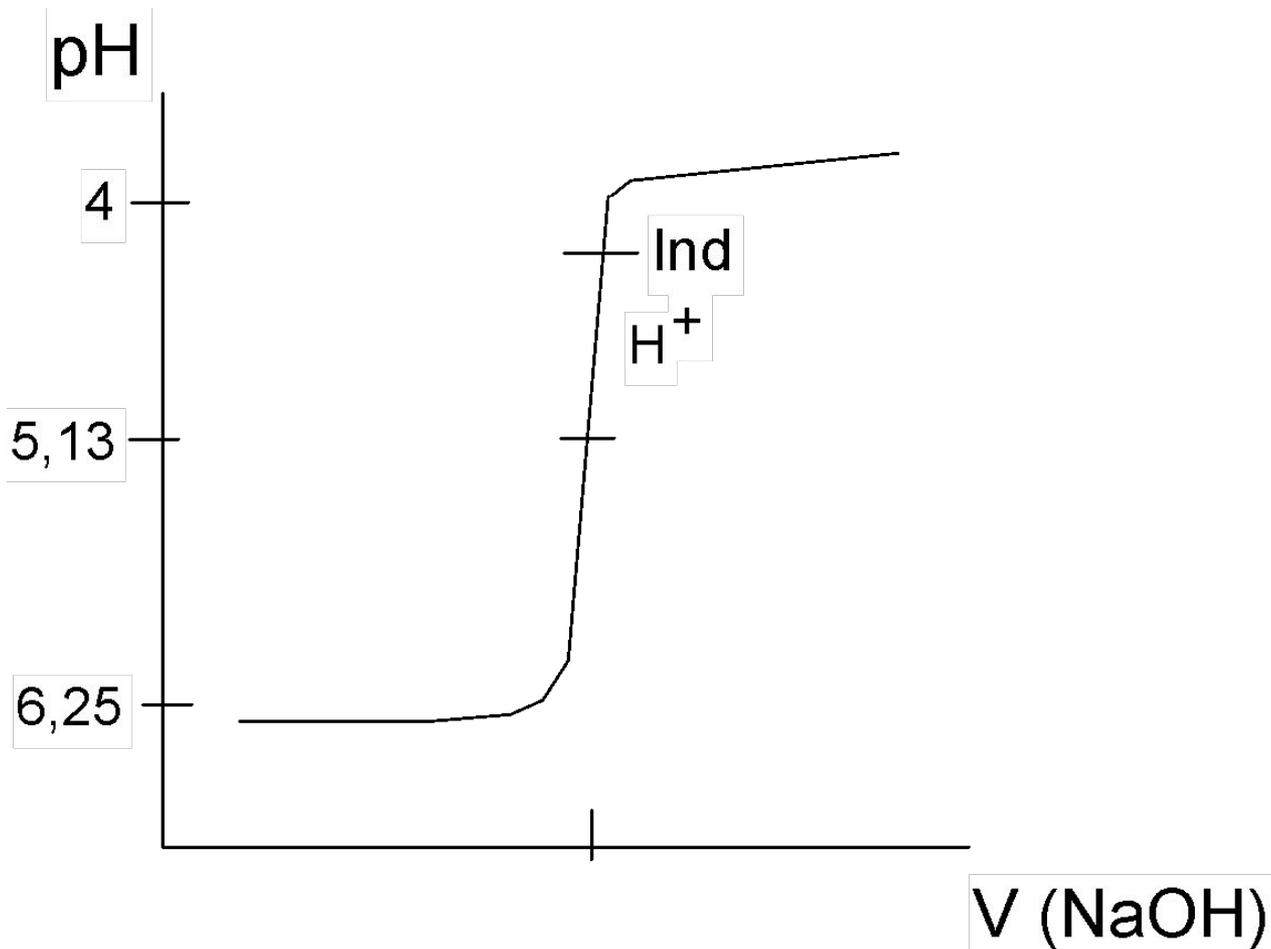
Раствор перетитрован – водородная ошибка

# Титрование слабого основания сильной к-той



Раствор недотитрован – основная ошибка

# Титрование слабого основания сильной к-той



Раствор перетитрован – водородная ошибка

