



**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ  
РЕАКЦИИ В  
ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ  
АНАЛИЗЕ.**

**Л-5**

# ПЛАН ЛЕКЦИИ

- Принцип метода
- Кривые титрования для сильных и слабых кислот (оснований).
- Выбор кислотно-основного индикатора.
- Применение неводных растворителей в методе нейтрализации.
- Выбор растворителя для различных случаев титрования

# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- ▣ **Титрование** (титриметрия) (от франц. titre — качество, характеристика) — метод количественного анализа, основанный на измерении объема раствора реактива с точно известной концентрацией, прореагировавшего с определенным объемом раствора анализируемого вещества.
- ▣ **Рабочий раствор (титрант)** — раствор, для которого точно известны его молярная концентрация эквивалента ( $C(э)$ ) и титр ( $T$ ).
- ▣ **Исследуемый раствор** — раствор, молярную концентрацию эквивалента и титр которого необходимо определить.
- ▣ **Точка эквивалентности** — момент титрования, когда количество моль-эквивалентов рабочего раствора становится равным количеству моль-эквивалентов исследуемого раствора;
- ▣ **Конечная точка титрования** фиксируется по изменению окраски добавленного индикатора и при этом отмечается объем титранта.
- ▣ **Кислотно-основные индикаторы** — органические соединения, которые меняют окраску в зависимости от pH раствора

# НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Вариант	Определяемые вещества	Титранты	Первичные стандарты
Ацидиметрия	Основания	$\text{HCl}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HClO}_4$	Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , сода $\text{Na}_2\text{CO}_3$ и др.
Алкалиметрия	Кислоты	$\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$ , $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	Щавелевая кислота, бензойная кислота и др.

**Растворители:** вода, спирты, ледяная уксусная кислота, амины, ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид, жидкий аммиак

# МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

**Принцип метода :**  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

Реакция нейтрализации характеризуется высокой скоростью, протекает строго стехиометрически, имеются индикаторы, позволяющие фиксировать т.э.

**Объекты определения** – сильные и слабые кислоты, основания, вещества, взаимодействующие с кислотами и основаниями.

**Примеры практического применения кислотно-основного титрования:**

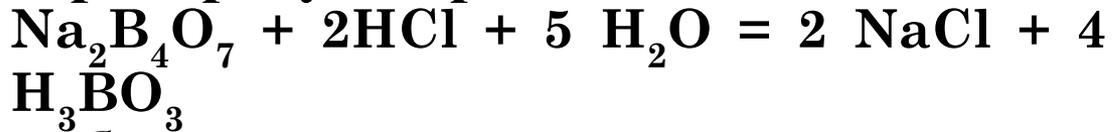
- определение кислотности пищевых продуктов, почв и природных вод
- определение кислотности нефтепродуктов;
- определение карбонатов и гидрокарбонатов в минералах и строительных материалах;
- определение азота в солях аммония и в органических веществах (в т.ч. лекарствах, наркотических ср-вах)

# ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ТИТРАНТОВ

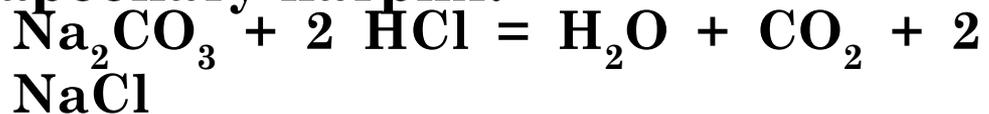
- В качестве титрантов выступают растворы кислот или оснований. Растворы кислот более устойчивы, могут храниться без изменений длительное время.
- Растворы оснований при хранении могут поглощать  $\text{CO}_2$ , поэтому перед началом работы надо проверять их концентрацию.
- Готовят растворы:
  - из фиксаналов
  - из концентрированных растворов кислот
  - основания – по навеске.

# СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ ТИТРАНТОВ

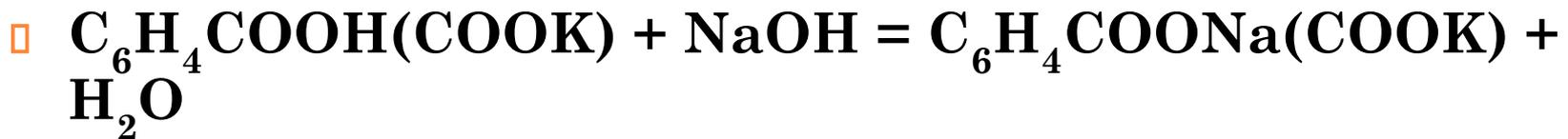
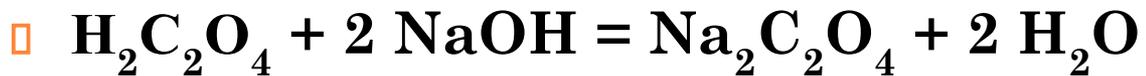
- Стандартизацию растворов кислот проводят по тетраборату натрия:



- карбонату натрия:



- Стандартизацию оснований проводят по щавелевой кислоте, бифталату калия



# **КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ**

**В методе нейтрализации - это зависимость рН титруемого раствора от объема добавленного титранта,  $v$ , или от степени оттитрованности ( $f$ , в %).**

**Кривые титрования строят для того, чтобы выбрать подходящий индикатор; оценить минимально определяемую к-цию компонента; возможность отдельного определения компонентов.**

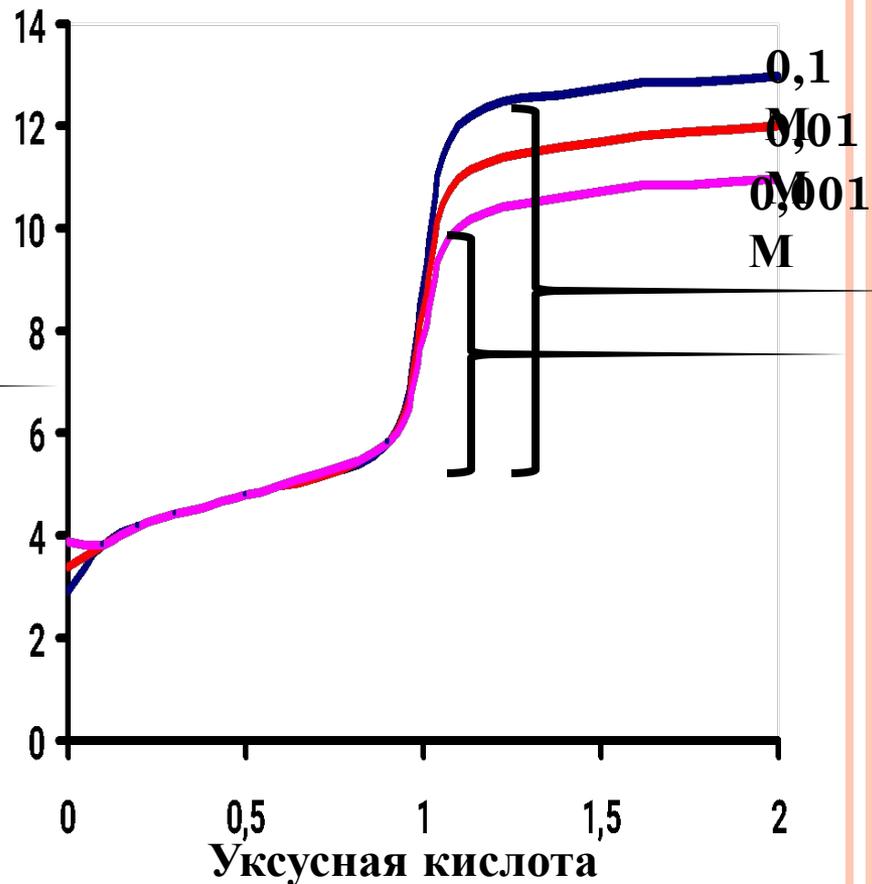
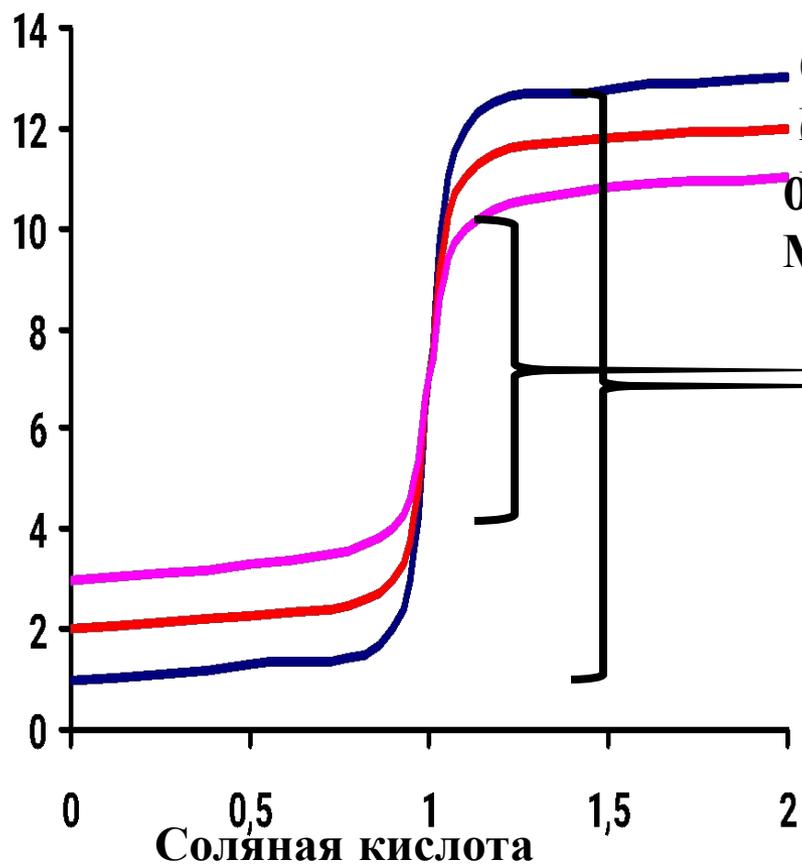
**При построении кривых допускают:**

- постоянство ионной силы, температуры раствора;**
- изменением концентрации титруемого раствора за счет разбавления пренебрегают; считают, что концентрация меняется только в результате протекания реакции между определяемым веществом и титрантом.**

# Формулы для расчета кривых титрования сильных и слабых кислот (рН как функция от f) Титрант – сильное основание

Стадия титрования	Степень оттитр-сти, f	Сильная кислота, рН	Слабая кислота, рН
исходный р-р	$f = 0$	$pC$	$(pK_a + pC)/2$
до т.ЭКВ.	$0 < f < 1$ $f = 0,5$ $f = 0,9$ $f = 0,99$	$pC - \lg(1-f)$ $pC + 0,3$ $pC + 1$ $pC + 2$	$pK_a + \lg(f/(1-f))$ (буферный р-р) $pK_a + 1$ $pK_a +$
в т.ЭКВ.	$f = 1$	7	$14 - (pK_b + pC)/2$ (слабое осн-ие)
после т.ЭКВ.	$f > 1$ $f = 1,01$ $f = 1,1$	$14 - (pC - \lg(f - 1))$ сильное основание $14 - (pC + 2)$ $14 - (pC + 1)$	

## Вид кривых титрования сильной и слабой кислот при разных концентрация



Высота скачка титрования  $\Delta pH$  зависит от концентрации и силы кислоты (основания). Чем больше концентрация, чем сильнее кислота (основание)-тем скачок выше, тем точнее можно зафиксировать т.э.

Скачок титрования:  $\Delta \text{pH}_{\pm 1\%} = \text{pH}_{1,01} - \text{pH}_{0,99}$

**Сильные  
протолиты:**

$$\Delta \text{pH}_{\pm 1\%} = (14 - \text{pC} - 2) - (\text{pC} + 2) = 14 - 2\text{pC} - 4$$

$$\Delta \text{pH}_{\pm 1\%} = 10 - 2\text{pC}$$

**Слабые  
протолиты:**

$$\Delta \text{pH}_{\pm 1\%} = (14 - \text{pC} - 2) - (\text{pK}_a + 2) = 14 - \text{pK}_a - \text{pC} - 4$$

$$\Delta \text{pH}_{\pm 1\%} = 10 - \text{pK}_a - \text{pC}$$

$$\Delta \text{pH}_{\text{min}} =$$

**Условия возможности  
титрования слабого  
протолита с индикатором:**

$$\text{pK}_a + \text{pC} \leq 8 \quad (1)$$

$$\text{pK}_b + \text{pC} \leq 8 \quad )$$

## Титрование смесей протолитов (или многопротонных протолитов)

При титровании смеси протолитов (кислот или оснований) каждый компонент даст хорошо выраженный скачок при выполнении условия (1) и условия (2):

$$\text{pK}_{a(b)2} - \text{pK}_{a(b)1} \geq 4 \quad (2)$$

# ТИТРОВАНИЕ СМЕСЕЙ ОДНОТИПНЫХ ПРОТОЛИТОВ

- При добавлении титранта к смеси протолитов первым оттитровывается более сильный протолит.
- Критерий возможности получения отдельных скачков на кривой титрования:

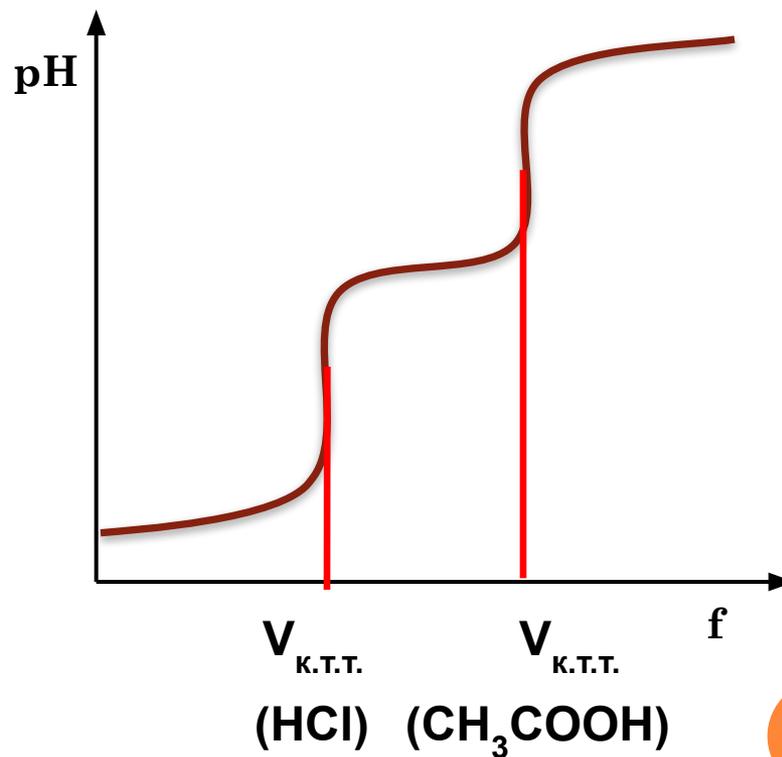
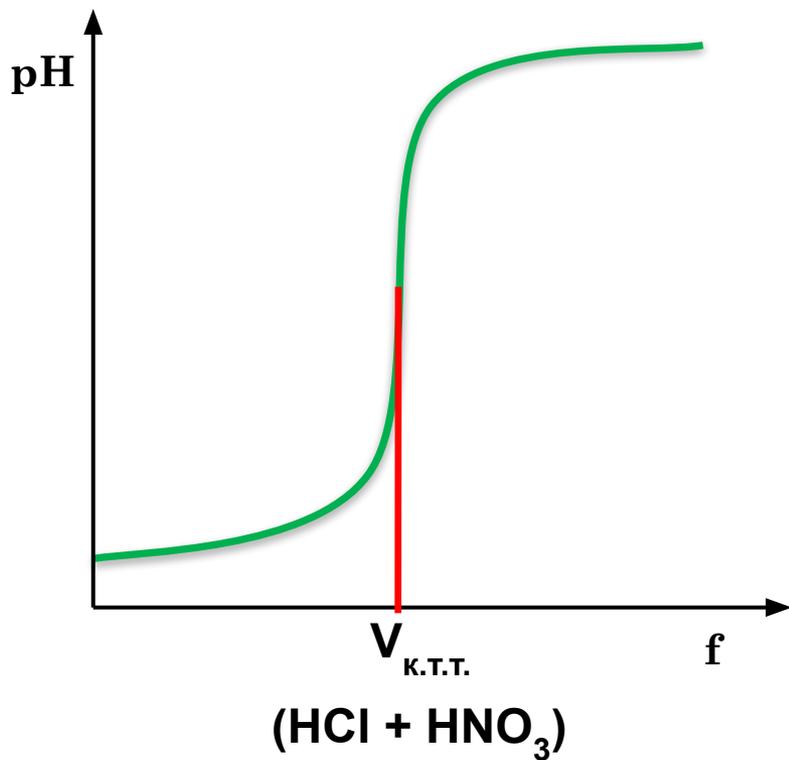
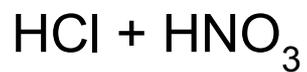
$$K_{a1} / K_{a2} \geq 10^{-4}$$

$$pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$$

## Титрование многопротонных протолитов

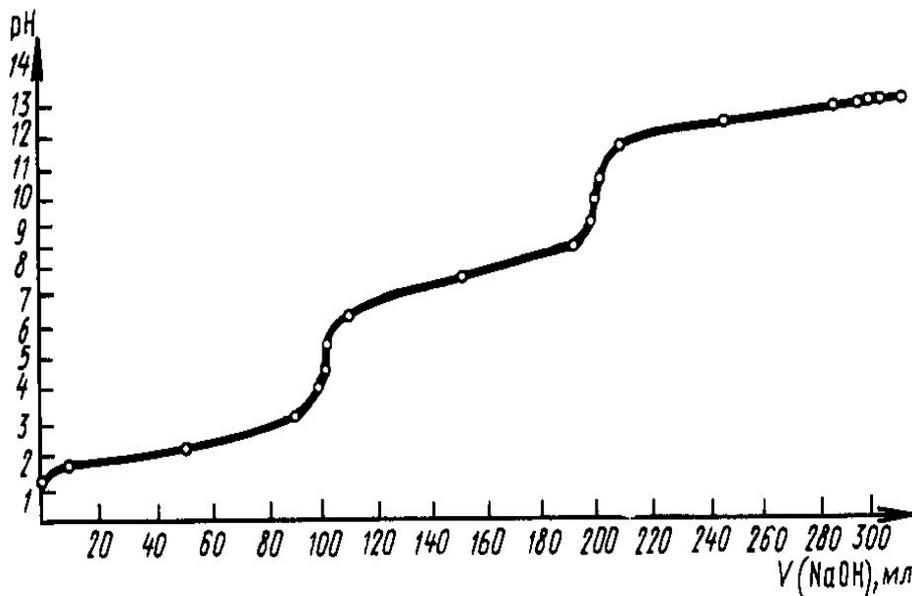
- Реагируют с титрантом ступенчато.
- Если соблюдается условие  $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$ ,
- то многопротонные протолиты реагируют, как эквимольные смеси разных протолитов.

# КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ СМЕСЕИ ПРОТОЛИТОВ



# Кривая титрования фосфорной кислоты

кислота	основание	$pK_a$	Выполнение	
			условие 1	условие 2
$H_3PO_4$	$H_2PO_4^-$	2,2	Да ( $pK_a < 8$ )	Да:
$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$	7,2	Да ( $pK_a < 8$ )	$\Delta pK_a = 7,2 - 2,2 = 5 > 4$
$HPO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	12,3	Нет ( $pK_a > 8$ )	Да: $\Delta pK_a = 12,3 - 7,2 = 6,1 > 4$



# ИНДИКАТОРЫ

Кислотно-основные индикаторы – органические соединения, которые меняют окраску в зависимости от pH раствора



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

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$$

Зона перехода окраски индикатора

pT – показатель титрования – это pH, при котором индикатор резко меняет свою окраску

**Индикатор выбирают так, чтобы зона перехода окраски индикатора попадала в скачок к титрования, а pT был как можно ближе к pH в т.э.**

# ВАЖНЕЙШИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Индикатор	pT	Изменение окраски
Метиловый оранжевый	4.0	Красная - желтая
Бромкрезоловый зеленый	4.5	Желтая - синяя
Метиловый красный	5.5	Красная - желтая
Бромкрезоловый пурпурный	6.0	Желтая - фиолетовая
Бромтимоловый синий	7.0	Желтая - синяя
Феноловый красный	7.5	Желтая - красная
Тимоловый синий	8.5	Желтая - красная
Фенолфталеин Фенолфталеин	9.0	Бесцветная - красная

# ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Его проводят, когда:

- вещество не растворяется в воде
- разлагается водой
- очень слабый электролит ( $pK_a(v) > 8$ )
- надо титровать смесь близких по силе электролитов (кислот или оснований)

В качестве растворителя можно взять любую жидкость или смесь жидкостей, в которой компоненты пробы хорошо растворяются.

Растворитель не должен мешать взаимодействию X и R.

Учитывают: доступность растворителя, стоимость, токсичность, взрыво- или пожароопасность, летучесть при комнатной температуре, запах.

# ПРИ ВЫБОРЕ ПОДХОДЯЩЕГО РАСТВОРИТЕЛЯ РУКОВОДСТВУЮТСЯ СЛЕДУЮЩИМИ СООБРАЖЕНИЯМИ.

- ▣ **Если титруют одно вещество**
- ▣ для усиления его кислотно-основных свойств выбирают растворитель с противоположной функцией
- ▣ для улучшения условий титрования (чтобы был выше скачок) следует учитывать соотношение  $K_s/K_a$ : чем оно меньше (чем больше разность  $pK_s - pK_a$ ), тем лучше
- ▣ желательно выбирать растворитель с большим значением  $pK_s$ , тогда шкала кислотности (pH) будет больше.

## ЕСЛИ ТИТРУЮТ СМЕСЬ ВЕЩЕСТВ

- можно выбрать **нивелирующий растворитель** (с противоположной функцией), тогда оттитровывают смесь разом, т.е. находят суммарную концентрацию.
- если требуется раститровать смесь, т.е. определить все компоненты порознь, надо выбрать **дифференцирующий растворитель** (с той же функцией)

# Химические реакции при титровании анилина ( $pK_b = 9,2$ ) хлорной кислотой в среде уксусной кислоты

## □ в анализируемом растворе:



слабое основание      протогенный растворитель

## □ в растворе титранта:



## □ в процессе титрования:



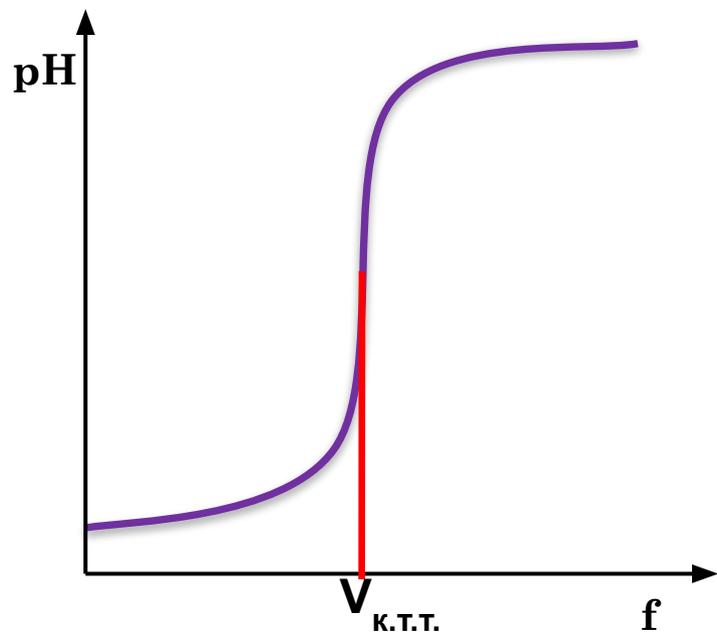
## Растворители и титранты, часто применяемые в неводном титровании

Растворители	Титранты	Определяемые вещества
<p>Протогенные:  <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> (безв.) и ее смеси</p>	<p><math>\text{HClO}_4</math>  <math>\text{CH}_3\text{COONa}</math></p>	<p>Слабые основания:            амины, амиды,            аминокислоты, сильные кислоты в их смесях</p>
<p>Амфипротные (спирты).            Диполярные апротонные (ацетонитрил)</p>	<p><math>\text{KOH}</math>  <math>\text{HClO}_4</math>  <math>\text{CH}_3\text{ONa}</math></p>	<p>Слабые кислоты в смесях            Слабые основания в смесях</p>
<p>Протофильные:            этилендиамин  <math>\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2</math>,            бутиламин</p>	<p><math>(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}</math></p>	<p>Слабые кислоты:            фенолы, моно- и поликарбоновые кислоты.</p>

# Титрование смеси соляной и трихлоруксусной кислот

Водная среда

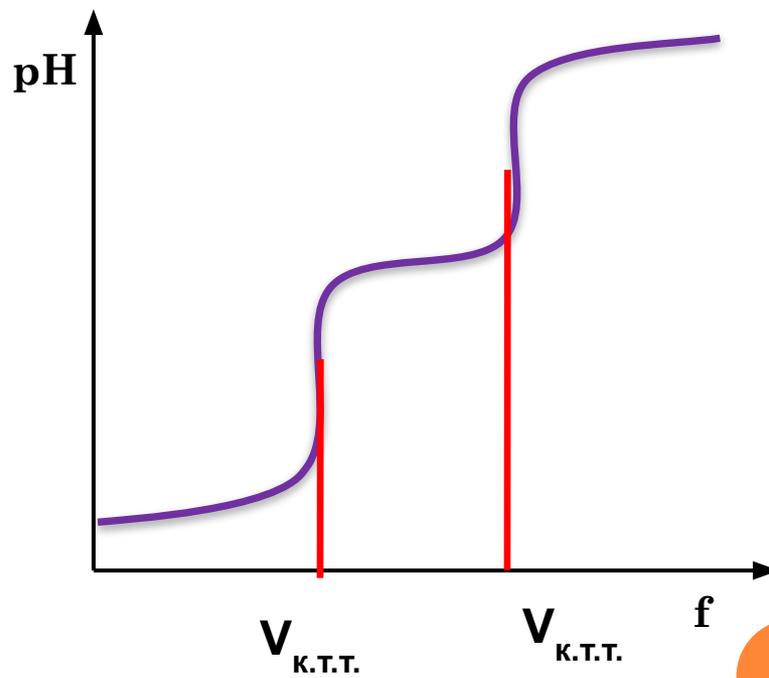
$$\Delta pK_a \sim 0,7$$



(HCl + CCl<sub>3</sub>COOH)

Неводный растворитель

$$\Delta pK_a \sim 4$$



$V_{\text{К.Т.Т.}}$

(HCl)

$V_{\text{К.Т.Т.}}$

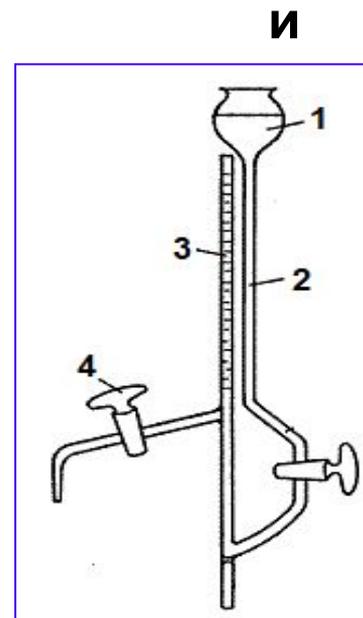
(CCl<sub>3</sub>COOH)

# ТИТРОВАНИЯ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

- Высокая степень очистки растворителей.
- Применение смесей растворителей (подбирают по значениям  $pK_{HL}$  и  $\epsilon$ )
- Приготовление анализируемого раствора и титранта на одном и том же растворителе.
- Малые объемы титруемого раствора титранта (микробюретки).

Устройство микробюретки:

1 – емкость; 2 – трубка;  
3 – микробюретка; 4 – кран.



- ❑ Титрование под тягой.
- ❑ Использование магнитных мешалок, пропускание через анализируемый раствор инертного газа.
- ❑ Регенерирование титрантов для повторного использования.
- ❑ Потенциометрическая индикация к.т.т.
- ❑ Использование автоматических

**Автоматический титратор  
TitroLine easy**

