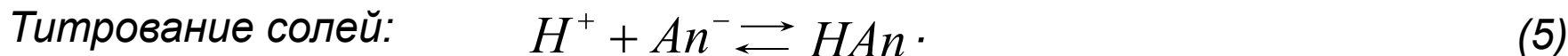
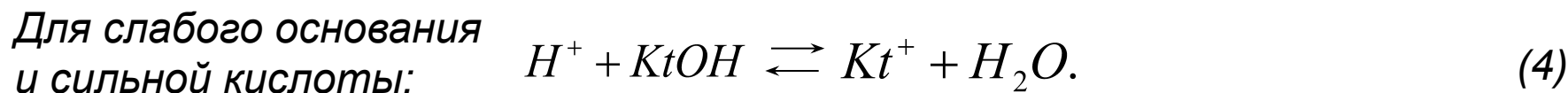
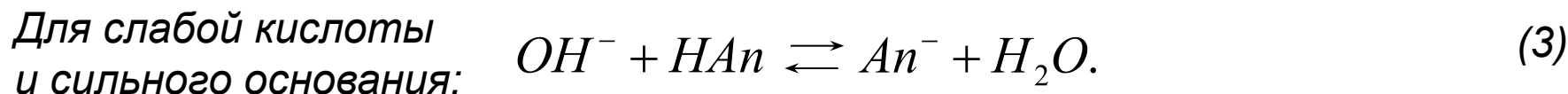
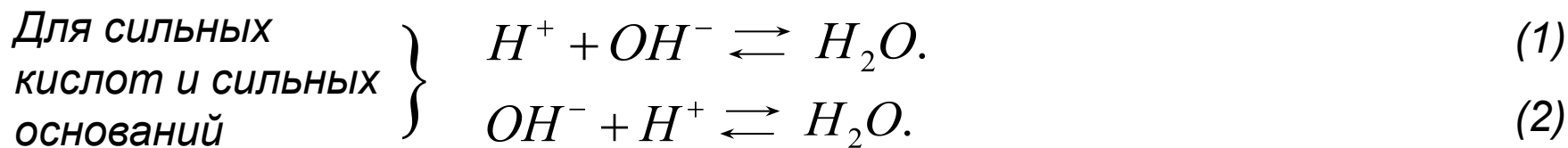


Взаимодействие кислоты с основанием (реакция нейтрализации)

Это реакции с участием ионов гидроксония (или водорода) или ионов гидроксила с образованием слабодиссоциированных молекул H_2O



Все эти реакции лежат в основе метода количественного объемного (титриметрического) анализа – метода нейтрализации.

В точке эквивалентности число эквивалентов вещества A = числу эквивалентов вещества B

$$A + B = AB. \quad (6)$$

$$n_A = n_B. \quad (7)$$

$$\frac{C(f_{\text{экв}}(A)A) \cdot V(A)}{1000} = \frac{C(f_{\text{экв}}(B)B) \cdot V(B)}{1000}. \quad (8)$$

$$C(f_{\text{экв}}(A)A) \cdot V(A) = C(f_{\text{экв}}(B)B) \cdot V(B) \quad \text{- основное уравнение} \\ \text{объемного анализа} \quad (9)$$

В соответствии с рекомендациями Международного союза по чистой и прикладной химии (ЮПАК) и Научного Совета РАН по аналитической химии эквивалентом вещества называют реальную или условную частицу вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна (равноценна) одному иону H^+ или в данной окислительно-восстановительной реакции - одному электрону.

Раствор с точно известной концентрацией – раствор В называют рабочим раствором, стандартным, титрованным раствором или титрантом.

Вычисления в титриметрическом анализе

Концентрация растворов, способы выражения.

Концентрация раствора – это весовое количество данного вещества, содержащегося в определенном объеме (или весовом количестве) раствора или растворителя.

В аналитической химии чаще всего применяют концентрацию процентную, молярную, нормальную, титр, титр по определяемому веществу.

Процентная концентрация показывает количество граммов растворенного вещества в 100 граммах раствора

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m_{\text{общ}}} \cdot 100, \quad (1)$$

где $\omega(A)$ – массовая доля вещества A,

$m(A)$ – масса вещества A,

$m_{\text{общ}}$ – общая масса раствора.

Молярная концентрация (M или $C(A)$) показывает число молей растворенного вещества в 1 дм³ (литре) раствора.

Форма записи: $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ или $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$

$$g_A = \frac{C(A) \cdot V(A) \cdot M(A)}{1000}. \quad (2)$$

Нормальная концентрация – показывает число молей эквивалентов вещества в 1 дм^3 (литре) раствора.

Форма записи: $C(f_{\text{экв}}(A)A)$

По новой номенклатуре: молярная масса эквивалента вещества A – это масса одного моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества

$$M(f_{\text{экв}}(A)A) = f_{\text{экв}}(A) \cdot M(A), \quad (3)$$

$$g_A = \frac{C(f_{\text{экв}}(A)A) \cdot V(A) \cdot M(A)}{1000}. \quad (4)$$

Фактор эквивалентности рассчитывают по реакции:



$T_{\text{итр}}$ – количество граммов вещества в 1 см^3 (миллилитре) раствора

$$T_A = \frac{g_A}{V(A)}, \text{ г/см}^3. \quad (8)$$

$T_{\text{итр}}$ по определяемому веществу – количество граммов определяемого вещества A , которое реагирует с 1 см^3 (миллилитром) рабочего раствора B .

$$T_{B/A} = T_B \frac{M(f_{\text{экв}}(A)A)}{M(f_{\text{экв}}(B)B)} \quad (9)$$

Приготовление титрованных растворов

Отметим следующие основные способы приготовления титрованных растворов:

- 1) из фиксаналов – на заводе готовят точно отвешенные количества твердых химически чистых соединений или точно отмеренные объемы их растворов, запаивают в ампулы;*
- 2) растворением точной навески вещества в определенном объеме раствора. Если вещество существует в абсолютно чистом виде;*
- 3) приготовление раствора $\approx$ концентрации с последующим ее определением по установочному веществу.*

Установочным веществом называется химически чистое соединение точно известного состава, применяемое для установки титра рабочего раствора.

Установочные вещества отвечают следующим требованиям:

- 1) имеют кристаллическую структуру и определенную химическую форму;*
- 2) их химический состав строго соответствует химической формуле;*
- 3) они не содержат посторонних примесей выше допустимого ГОСТом предела;*
- 4) установочные вещества не гигроскопичны, хорошо растворимы в H_2O ;*
- 5) устойчивы при хранении и в ходе работы (и в сухом виде и в растворе);*
- 6) установочные вещества имеют большой эквивалентный вес, обуславливающий незначительные ошибки при взвешивании;*
- 7) вступают в реакцию с анализируемым веществом в строго эквивалентных количествах согласно уравнению реакции.*

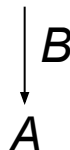
Способы и методы титрования

Различают два основных метода: метод пипетирования и метод отдельных навесок, и три способа: прямое титрование, обратное титрование, титрование по заместителю.

Способы титрования

1) Прямое титрование

Схема титрования:



В ходе титрования идет химическая реакция



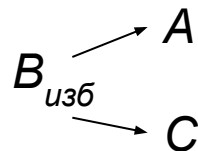
В точке эквивалентности

$$n_A = n_B. \quad (2)$$

$$C(f_{\text{экв}}(A)A) \cdot V(A) = C(f_{\text{экв}}(B)B) \cdot V(B). \quad (3)$$

2) Обратное титрование (титрование по избытку или титрование по остатку)

Схема титрования:



$$n_B = n_A + n_C, \quad (4)$$

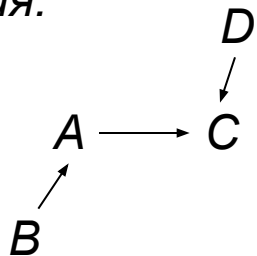
отсюда

$$n_A = n_B - n_C \quad (5)$$

или $C(f_{\text{экв}}(A)A) \cdot V(A) = C(f_{\text{экв}}(B)B) \cdot V(B) - C(f_{\text{экв}}(C)C) \cdot V(C).$ (6)

3) Титрование по заместителю

Схема титрования:



$$A + B = C. \quad (7)$$

$$C + D = CD. \quad (8)$$

По реакции (8)

$$n_A = n_B = n_C. \quad (9)$$

По реакции (9)

$$n_C = n_D, \quad (10)$$

но тогда и

$$n_A = n_D , \quad (11)$$

или

$$C(f_{\text{экв}}(A)A) \cdot V(A) = C(f_{\text{экв}}(D)D) \cdot V(D). \quad (12)$$

В любом титровании мы преследуем основную цель – определение точки эквивалентности. Точка эквивалентности устанавливается с помощью индикаторов визуальным путем или с помощью физико-химических (инструментальных) методов анализа.

Для правильного выбора индикатора строят кривые титрования.

Графический метод изображения процесса нейтрализации

Графическим выражением процесса кислотно-основного титрования (нейтрализации) являются кривые титрования, построенные в координатах $\text{pH} - X$ (pH раствора - титровальная доля X).

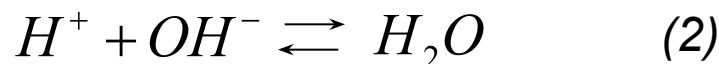
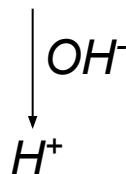
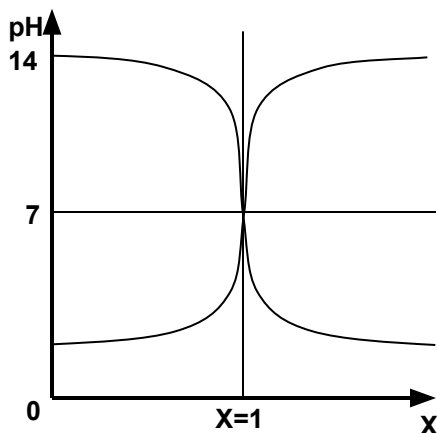


$$X = \frac{C(f_{\text{экв}}(B)B) \cdot V(B)}{C(f_{\text{экв}}(A)A) \cdot V(A)} \quad (1)$$

($\frac{\text{количество эквивалентов титранта } B, \text{ пошедшее на титрование в любой точке титрования,}}{\text{исходное количество эквивалентов определяемого вещества } A}$)

В точке эквивалентности $X = 1$.

Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием



1) $X=0$

В колбе для титрования раствор сильной кислоты.

$$[H^+] = C_{\text{кислоты}}^o \quad (3)$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{\text{кислоты}}^o, \quad (4)$$

где $C_{\text{кислоты}}^o$ - исходная концентрация кислоты.

2) $0 < X < 1$

В колбе для титрования появилась соль, но она не оказывает влияния на pH раствора, т.к. это соль сильной кислоты и сильного основания. pH определяется концентрацией кислоты, кислоты становится все меньше, т.к. она вступает в реакцию со щелочью.

$$[H^+] = (1 - X) \cdot C_{\text{кислоты}}^o \quad (5)$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(1 - X) \cdot C_{\text{кислоты}}^o \quad (6)$$

3) $X=1$ – Точка эквивалентности. В колбе соль и вода. Соль сильной кислоты и сильного основания гидролизу не подвергается, на pH не влияет. $[H^+] = [OH^-]$ При 25 °C $pH = 7$.

4) $X > 1$

В колбе появляется свободная щелочь.

$$[OH^-] = (X - 1) \cdot C_{\text{основания}}, \quad (7)$$

где $C_{\text{основания}}$ - концентрация добавленной щелочи.

Кривые титрования дают возможность проследить влияние температуры, концентрации реагирующих веществ на процесс титрования, установить точку эквивалентности.

Остановимся на установлении точки эквивалентности индикаторным способом по изменению окраски индикатора.

Момент, при котором происходит наблюдаемое изменение цвета индикатора, называется точкой конца титрования. Значит, для осуществления титрования надо выбрать подходящий индикатор.

Очевидно, что идеальный случай в титровании, когда точка конца титрования совпадает с точкой эквивалентности. Но это бывает не всегда, следовательно, мы должны закончить титрование если не в точке эквивалентности, то вблизи нее. Мы должны выполнить титрование с определенной точностью.

В аналитической химии существует понятие капельной ошибки (это объективная ошибка) – 0,02-0,05 мл. Если учесть эту ошибку, то ошибка титрования попадает в интервал $\pm 0,1\%$.

Следовательно, мы имеем право закончить титрование в интервале $X=0,999\div 1,001$ ($\pm 0,1\%$ от 1), когда происходит резкое изменение рН раствора.

Резкое изменение рН раствора в интервале титровальной доли от 0,999 до 1,001 или в интервале $\pm 0,1\%$ от точки эквивалентности называют скачком титрования – $\Delta pH_{\pm 0,1\%}$.

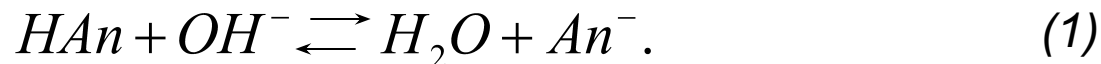
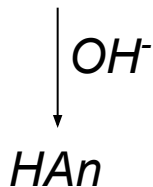
Анализ скачка титрования

В случае титрования сильных кислот или оснований скачок титрования зависит только от их концентрации. Чем больше концентрация, тем больше скачок титрования.

$C_A (C_B)$	$\Delta pH_{\pm 0,1\%}$
10^{-3}	2,0
10^{-2}	4,0
0,1	6,0

Титрование слабой кислоты сильным основанием

Схема титрования



Кривая титрования и расчет имеют особенности.

1) $X=0$

Расчет по слабой кислоте

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_K^o} \quad (2)$$

2) $0 < X < 1$ – pH раствора определяется составом буферной смеси

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HAn}]}{[\text{An}^-]} = K_a \cdot \frac{1-X}{X} \quad (3)$$

3) $X=1$ – pH в точке эквивалентности $\neq 7$, т.к. идет гидролиз соли. Соль образованна слабой кислотой и сильным основанием – гидролиз по аниону, $\text{pH} > 7$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_c}{K_a}} \quad (4)$$

4) $X > 1$ – в реакционной системе появляется избыток щелочи.

$$[OH^-] = (X - 1) \cdot C_K . \quad (5)$$

Выводы:

- 1) Кривая титрования слабой кислоты не симметрична относительно линии нейтральности, смещена в область высоких значений pH;
- 2) Точка эквивалентности лежит выше точки нейтральности, $pH_{\text{экв}} > 7$ в результате гидролиза по аниону. Чем слабее кислота, тем больше $pH_{\text{экв}}$.
- 3) Скачок титрования меньше, чем при титровании сильной кислоты (при прочих равных условиях – C , t);
- 4) Скачок титрования увеличивается с ростом концентрации и силы кислоты (K_a), снижается с ростом температуры.

Эти выводы можно проиллюстрировать следующими данными:

$C(HAn) = 0,1$ моль/дм³

pK_a	$pH_{\text{экв}}$	$\Delta pH_{\pm 0,1\%}$
2	7,5	5,0
3	8,0	4,0
4	8,5	3,0
5	9,0	2,0

Рассмотрим титрование 0,1М НАп с $pK=5$. Область скачка $\Delta pH_{\pm 0,1\%} = 8 \div 10$.

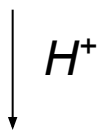
Выбор индикатора: фенолфталеин $\Delta pH = 8 \div 10$

метилоранж $\Delta pH = 3 \div 5$

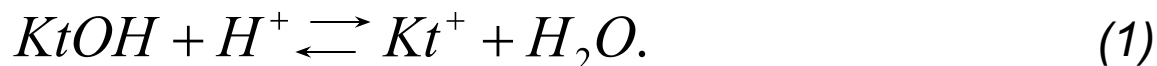
Пригоден только фенолфталеин.

Титрование слабого основания сильной кислотой

Схема титрования



KtOH



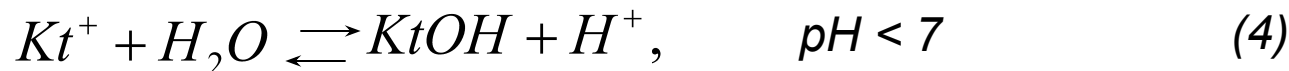
1) $X=0$ pH рассчитывают как для слабого основания

$$[OH^-] = \sqrt{K_{\epsilon} \cdot C_{осн}^o}. \quad (2)$$

2) $0 < X < 1$ – в колбе для титрования буферная смесь

$$[OH^-] = K_{\epsilon} \cdot \frac{[KtOH]}{[Kt^+]} = K_{\epsilon} \cdot \frac{1-X}{X}. \quad (3)$$

3) $X=1$ В колбе для титрования соль, но она подвергается гидролизу



$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_c}{K_b}}. \quad (5)$$

4) $X > 1$ – расчет pH по избытку добавленной кислоты

$$[H^+] = (X - 1) \cdot \frac{C_{основ}^0}{C_K}. \quad (6)$$

Выводы:

1) $pH_{экв} < 7$ вследствие гидролиза по катиону;

2) Кривая смещена относительно линии нейтральности в область низких pH;

3) Скачок титрования зависит от силы основания (K_b) и его концентрации. Чем сильнее основание, тем больше скачок титрования.

$$C_{KtOH} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

pK_b	$pH_{экв}$	$\Delta pH_{\pm 0,1\%}$
2	6,5	5,0
3	6,0	4,0
4	5,5	3,0
5	5,0	2,0

Выбор индикатора:

$$pH_{\text{экв}} = 5. \Delta pH_{\pm 0,1\%} = 4 \div 6.$$

метилоранж $\Delta pH = 3 \div 5$ – титрование с метилоранжем

фенолфталеин $\Delta pH = 8 \div 10$

Перспективы развития методов кислотно-основного титрования

Одним из перспективных направлений является титрование в неводных растворителях.

Различают следующие классы неводных растворителей:

- 1) Кислые – это многоатомные спирты, безводные органические кислоты (уксусная и др.). В этих растворителях слабые основания становятся более сильными;
- 2) Основные – это алифатические и гетероциклические амины. В этих растворителях слабые кислоты становятся более сильными;
- 3) Амфотерные растворители – спирты. Их применяют, например, при прямых титрованиях слабых катионных кислот, например, иона аммония при титровании в этиловом спирте;
- 4) Дифференцирующие растворители – это апротонные растворители – кетоны, нитрилы, амиды и др. Они раздвигают соотношение в силе кислот или оснований, входящих в состав смеси.

Вторым важным направлением является инструментализация методов определения кислот и оснований.