Лекция 6

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

6.1. Кислоты и щелочи как рабочие растворы метода

В основе ***метода нейтрализации или кислотно-основного титрования*** лежит реакция взаимодействия катионов H^+ с анионами OH^-: $H^+ + OH^- = H_2O$ (реакция нейтрализации).

По этому методу определяют вещества щелочного характера, титруя их кислотами ***(ацидиметрия)*** или вещества кислотного характера, титруя их щелочами ***(алкалиметрия).***

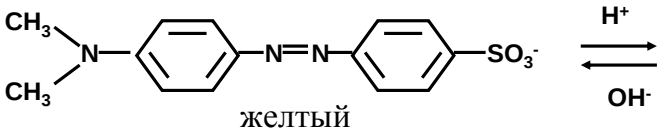
Рабочими растворами метода являются растворы сильных кислот (обычно HCl, H_2SO_4) и щелочей (NaOH, KOH). Эти вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стандартным растворам, поэтому их растворы нельзя приготовить по точной навеске. Для установления точной концентрации кислот обычно применяют тетраборат натрия (буру) $Na_2B_4O_7$, карбонат натрия (соду) Na_2CO_3, а для растворов щелочей – щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, янтарную кислоту.

Для приготовления рабочих растворов пользуются также фиксаналами. Это позволяет сразу получить титрованный раствор. Но следует помнить, при долгом хранении фиксаналов возможно взаимодействие щелочей со стеклом ампулы. Кроме этого, при хранении растворов щелочей, они поглощают углекислый газ из воздуха. Растворы кислот, напротив, устойчивы при хранении.

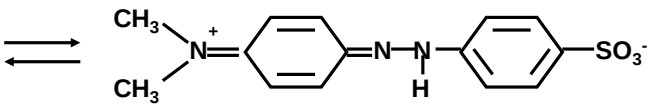
6.2. Кислотно-основные индикаторы

В качестве индикаторов в методе нейтрализации применяются вещества, изменяющие окраску при смене кислотности среды. Наиболее распространенными среди них являются метиловый оранжевый и фенолфталеин.

Кислотно-основные индикаторы представляют собой органические вещества, существующие в виде таутомерных форм, находящихся в равновесии друг с другом и имеющим разную окраску. Изменение окраски индикатора происходит в результате обратимой внутримолекулярной перегруппировки – таутомерного превращения, происходящего под действием кислотности среды. Окраска кислотно-основного индикатора обусловлена таутомерной формой, преобладающей в растворе при данном значении pH. Например, для индикатора метилового оранжевого:



желтый



красный

Глаз человека имеет ограниченную способность к восприятию окраски и перестает замечать присутствие одной из окрашенных форм в присутствие с другой, если ее концентрация примерно в 10 раз меньше. Поэтому окраска индикатора изменяется не при определенном значении pH, а в пределах интервала значений pH.

Интервал pH, в пределах которого индикатор меняет свою окраску, называется ***интервалом перехода индикатора.*** Для метилового оранжевого его значение 3,1-4,4. При pH 3,1 и меньше глаз человека видит красную окраску, при значении 4,4 и выше – желтую. Индикатор фенолфталеин имеет интервал перехода 8,0-10,0. При этом окраска меняется из бесцветной в малиновую. Метиловый красный меняет окраску из красной в желтую в интервале pH 4,2-6,2. Бромтимоловый синий – в интервале 6,0-7,6 (желтая – синяя).

6.3. Кривая титрования

Графическая зависимость, выражающая изменение pH титруемого раствора при изменении объема прибавленного титранта, называется ***кривой титрования.*** Эту кривую можно рассчитать теоретически, используя формулы расчета pH или построить экспериментально, измеряя pH в ходе титрования.

Построим кривую титрования сильной кислоты раствором сильного основания. Пусть титруется 10 мл 0,1 н раствора HCl 0,1 н раствором NaOH:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

От начала титрования и до точки эквивалентности pH определяется концентрацией в растворе сильной кислоты – HCl. В точке эквивалентности в растворе присутствуют соль NaCl и вода, pH раствора нейтральный. После точки эквивалентности, когда вся кислота оттитрована, pH определяется концентрацией добавленной щелочи NaOH. Результаты вычислений представлены в таблице 3 (для упрощения расчетов разбавление растворов при титровании не учитывается).

Таблица 6 – Расчет pH при титровании 0,1 н раствора HCl 0,1 н раствором NaOH

Объем добавленной щелочи, мл	Объем оставшейся кислоты, мл	Концентрация вещества, определяющего pH	$[H]^+$	pH
1	2	3	4	5
0	10	C(HCl) = 0,1	$[H]^+$ = C(HCl) = 0,1	1
1	9	$C(HCl) = \frac{0,1 \cdot 9}{10} = 0,09$	$[H]^+$ = C(HCl) = 0,09	1,05
2	8	$C(HCl) = \frac{0,1 \cdot 8}{10} = 0,08$	$[H]^+$ = C(HCl) = 0,08	1,1
3	7	$C(HCl) = \frac{0,1 \cdot 7}{10} = 0,07$	$[H]^+$ = C(HCl) = 0,07	1,15
4	6	$C(HCl) = \frac{0,1 \cdot 6}{10} = 0,06$	$[H]^+$ = C(HCl) = 0,06	1,2
5	5	$C(HCl) = \frac{0,1 \cdot 5}{10} = 0,05$	$[H]^+$ = C(HCl) = 0,05	1,3
6	4	$C(HCl) = \frac{0,1 \cdot 4}{10} = 0,04$	[H]+ = C(HCl) = 0,04	1,4

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
7	3	$C(HCl) = \frac{0,1 \cdot 3}{10} = 0,03$	$[H]^+ = C(HCl) = 0,03$	1,5
8	2	$C(HCl) = \frac{0,1 \cdot 2}{10} = 0,02$	$[H]^+ = C(HCl) = 0,02$	1,7
9	1	$C(HCl) = \frac{0,1 \cdot 1}{10} = 0,01$	$[H]^+ = C(HCl) = 0,01$	2
9,5	0,5	$C(HCl) = \frac{0,1 \cdot 0,5}{10} = 0,005$	$[H]^+ = C(HCl) = 0,005$	2,3
9,9	0,1	$C(HCl) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{10} = 0,001$	$[H]^+ = C(HCl) = 0,001$	3
10 точка экв.	0	–	–	7
Объем добавленной щелочи, мл	Объем избытка щелочи, мл	Концентрация вещества, определяющего pH	$[OH]^-$ pOH	pH
10,1	0,1	$C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{10} = 0,001$	$[OH]^- = C(NaOH) = 0,001$; pOH = 3	14–2,7 = = 11
10,5	0,5	$C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 0,5}{10} = 0,005$	$[OH]^- = C(NaOH) = 0,005$; pOH = 2,3	14–2,3 = = 11,7
11	1	$C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 1}{10} = 0,005$	$[OH]^- = C(NaOH) = 0,01$; pOH = 2	14–2 = = 12
12	2	$C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 2}{10} = 0,02$	$[OH]^- = C(NaOH) = 0,02$; pOH = 1,7	14–1,7 = = 12,3
13	3	$C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 3}{10} = 0,03$	$[OH]^- = C(NaOH) = 0,03$; pOH = 1,5	14–1,5 = = 12,5
14	4	$C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 4}{10} = 0,04$	$[OH]^- = C(NaOH) = 0,04$; pOH = 1,4	14–1,4 = = 12,6
15	5	$C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 5}{10} = 0,05$	$[OH]^- = C(NaOH) = 0,05$; pOH = 1,3	14–1,3 = = 12,7
16	6	$C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 6}{10} = 0,06$	$[OH]^- = C(NaOH) = 0,06$; pOH = 1,2	14–1,2 = = 12,8
17	7	$C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 7}{10} = 0,07$	$[OH]^- = C(NaOH) = 0,07$; pOH = 1,15	14–1,15 = 12,85
18	8	$C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 8}{10} = 0,08$	$[OH]^- = C(NaOH) = 0,08$; pOH = 1,1	14–1,1 = = 12,9
19	9	$C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 9}{10} = 0,09$	$[OH]^- = C(NaOH) = 0,09$; pOH = 1,05	14–1,05 = 12,95
20	10	$C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 10}{10} = 0,1$	$[OH]^- = C(NaOH) = 0,1$; pOH = 1	14–1 = = 13

Вид полученной кривой титрования представлен на рисунке 5.

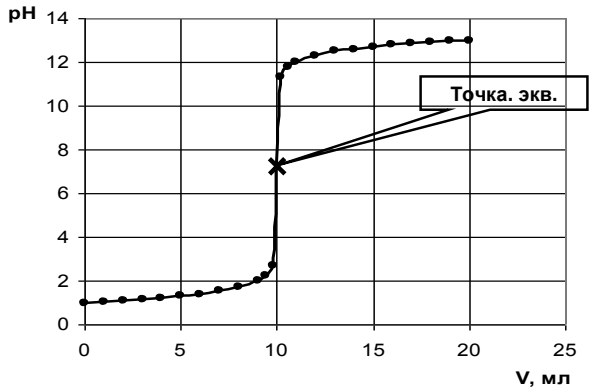


Рисунок 5. Кривая титрования 0,1 н HCl (10 мл) 0,1 н раствором NaOH

Сначала pH изменяется медленно: когда оттитрована половина содержащейся в растворе кислоты, изменение pH произошло только на 0,3 единицы по сравнению с первоначальным. Когда оттитровано 90%, изменение pH составляет лишь единицу. Заметное изменение pH наблюдается после того, как оттитровано более 99% кислоты. Такое же изменение pH наблюдается при введении 0,1% избытка щелочи. Резкое изменение pH в области точки эквивалентности называется ***скачок титрования.*** Точка на кривой, соответствующая объему титранта 10 мл, когда кислота полностью оттитрована щелочью – точка эквивалентности (в данном случае при pH 7).

6.4. Выбор индикатора

Построение кривой титрования позволяет решить проблему выбора индикатора. У неправильно выбранного индикатора изменение окраски может происходить до наступления точки эквивалентности или после нее. Правильно выбранный индикатор изменяет окраску в области скачка титрования.

Графический способ выбора индикатора представлен на рисунке 6. На кривую титрования наносят интервал перехода индикатора. Для данного титрования применим тот индикатор, интервал перехода которого лежит в пределах скачка титрования.

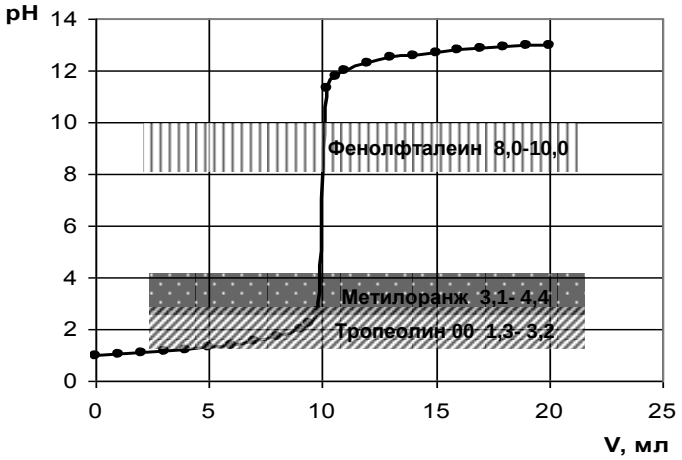


Рисунок 6. Выбор индикатора по кривой титрования

Среди индикаторов, представленных на рис. 6, для титрования можно использовать фенолфталеин и метиловый оранжевый. Это несмотря на то, что интервалы их перехода не совпадают с точкой эквивалентности при pH 7. Так при титровании с метиловым оранжевым pH 4 достигается в тот момент, когда оттитровано 9,99 мл раствора кислоты, поэтому индикаторная ошибка титрования будет незначительная. Индикатор тропеолин 00 не подходит для данного титрования, интервал его перехода находится за пределами скачка титрования.

6.5. Применение метода нейтрализации

Метод применим для определения кислот, щелочей, а также солей, имеющих кислую или щелочную реакцию среды вследствие гидролиза, например солей аммония, карбонатов. Примерами титрования по методу нейтрализации могут служить: определение временной жесткости воды, определение кислотности пищевых продуктов (молока, кефира, творога, хлеба), кислотности фруктов, кислотности и щелочности почвы.

Вопросы для самоконтроля

1) Сущность кислотно-основного титрования, область применения.

2) Рабочие растворы метода нейтрализации, их приготовлении, установление концентрации.

3) Кислотно-основные индикаторы, механизм смены окраски. Интервал перехода индикатора.

4) Кривые титрования. Выбор индикатора по кривой титрования.

5) *Задача:* Некоторое количество образца калийной щелочи растворили в мерной колбе емкостью 500 мл. На титрование 20 мл полученного раствора расходуется 21,8 мл 0,2078 мл раствора HCl. Сколько г KOH содержал образец?

6) *Задача:* Сколько % HNO_3 содержит концентрированная азотная кислота, если после растворения 9,7770 г ее в мерной колбе на 1 л на титрование 25 мл 0,1040 н раствора NaOH израсходовано 25,4 мл полученного раствора HNO_3?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Сергеева И.В. Практикум по аналитической химии: учебное пособие/ И.В.Сергеева, Н.Н.Гусакова . т.в. Холкина, Т.Н. Сердюкова/ ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ».- Саратов: Буква, 2015.-176 с.

2. Основы аналитической химии: в 2-х кн. Т.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.

3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник / ред.: Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 408 с.

Дополнительная

1. **Васильев, В. П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
2. **Отто, М.** Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.