

## Тема №2: Кривые кислотно-основного титрования.

### 1. Общее введение.

Мы с вами познакомились с основными теоретическими основами кислотно-основных равновесий. Сегодняшняя тема и тема следующего занятия обобщает все наиболее важные пройденные блоки в одном практически важном аспекте – кислотно-основном титровании.

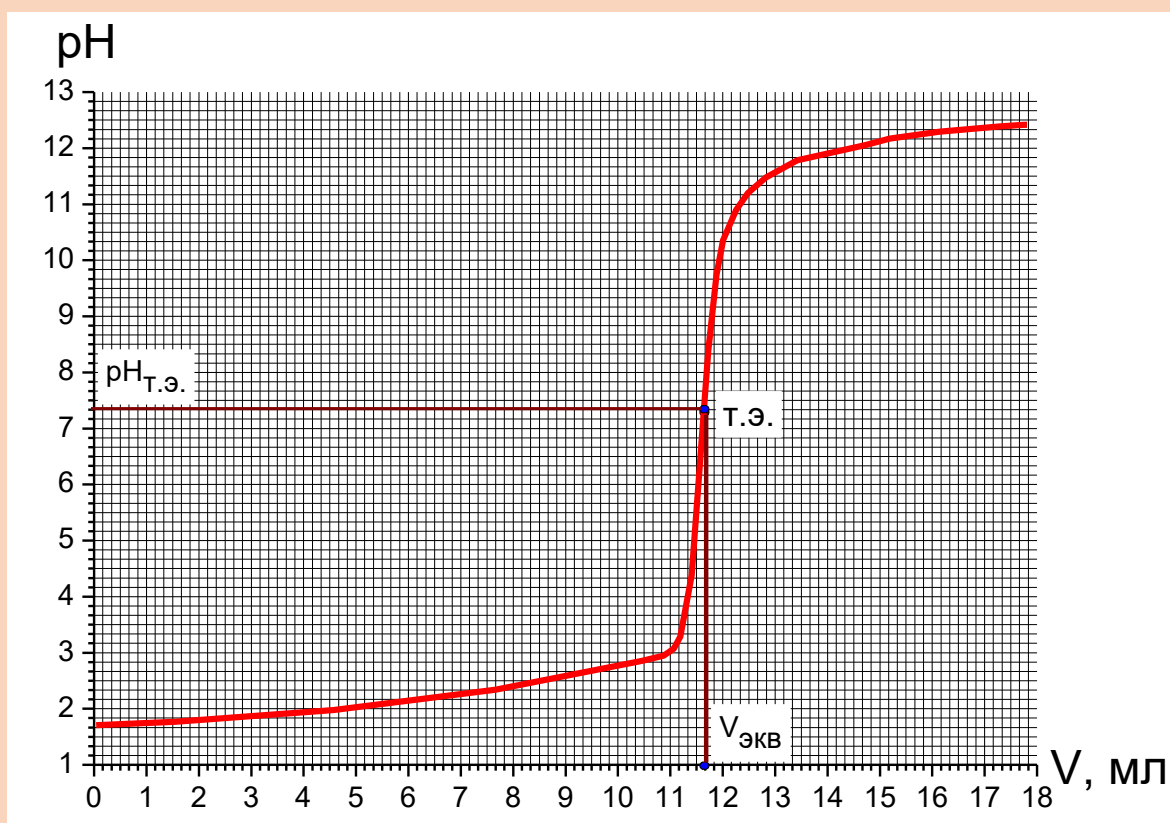
В ходе кислотно-основного титрования к раствору, содержащему кислоту (или основание), медленно добавляют раствор основания (или кислоты) до тех пор, пока индикатор кислотно-основного титрования не изменит цвет из-за резкого изменения pH раствора. Таким образом, параметр, за которым «следит» индикатор и мы в ходе титрования – это pH раствора (точнее – его скачок). Зависимость pH титруемого раствора от объема добавленного титранта называется **кривой титрования**. Главный параметр, извлекаемый из титрования – **эквивалентный объем** (объем титранта, который необходимо добавить к титруемому раствору, чтобы всё вещество вступило в реакцию). Состояние раствора, когда добавлен эквивалентный объем и всё вещество в растворе прореагировало, называется **точкой эквивалентности**.

Удобный способ сделать кривые титрования более универсальными и не зависящими от размера порций взятых растворов – использовать вместо объема **степень оттитрованности**  $f$ . По определению, степень оттитрованности – отношение добавленного объема к эквивалентному.

$$f = \frac{V}{V_{\text{экв}}}$$

Степень оттитрованности является долей оттитрованного вещества в растворе (этот смысл – упрощенный, но более понятный).

На рисунке ниже приведен общий (схематичный) вид кривой титрования кислоты щелочью.



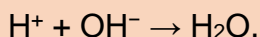
Общие для всех кривых титрования особенности:

- 1) начинается к.т. с пологого участка – при добавлении титранта (щелочи) рН изменяется мало;
- 2) вблизи точки эквивалентности рН резко возрастает; это явление называется **скачком титрования**; сама точка эквивалентности характеризуется двумя параметрами – рН в точке эквивалентности и эквивалентный объем;
- 3) после точки эквивалентности вдали от нее кривая вновь становится полой.

В дальнейшем мы подробно разберем каждый из трех участков кривой титрования для различных случаев: титрование сильной кислоты и титрование слабой кислоты.

## 2. Титрование сильной кислоты сильным основанием

Пусть 100 мл 0.1 М раствора HCl титруют 0.1 М раствором NaOH. В ходе титрования протекает реакция:



Таким образом, в зависимости от степени оттитрованности и добавленного объема можно выделить на кривой несколько участков и принципов расчета pH на них.

$f$	$V_{\text{NaOH}}$ , мл	Состав раствора	Расчёт pH
0	0	HCl	$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$
от 0 до 1	от 0 до 100	HCl, NaCl	$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl, оставшегося}}$
1	100	NaCl	$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ М}$
больше 1	больше 100	NaCl, NaOH	$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH, избыточного}}$

Начальный pH определяется только соляной кислотой. До точки эквивалентности pH определяется остатком соляной кислоты, поскольку щелочи добавлен недостаток. Обратите внимание, что хотя весь диапазон  $f < 1$  рассчитывается по одинаковому принципу, кривая вдали от точки эквивалентности очень пологая, а вблизи – очень крутая. Это можно проиллюстрировать расчетом pH при  $f = 0, 0.9$  и  $0.99$  (см. **Пример 1**).

**Пример 1.** Рассчитайте pH в ходе титрования 100 мл 0.1 М HCl 0.1 М раствором NaOH при степени оттитрованности 0%, 90% и 99%.

### Решение

Степень оттитрованности 100% соответствует  $V_{\text{экв}} = 100$  мл добавленного NaOH. Тогда можно рассчитать объем добавленного NaOH в каждой из трех точек, общий объем раствора, количество HCl в растворе и pH:

$f$	$V_{\text{NaOH}} = f \cdot V_{\text{экв}}$	$V_{\text{р-ра}}$	$n_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}}}$	$n_{\text{HCl}}$	$n_{\text{HCl, ост}}$	$c_{\text{HCl}}$	pH
0	0 мл	100 мл	0 ммоль	10 ммоль	10 ммоль	0.1 М	1.0
0.9	90 мл	190 мл	9 ммоль	10 ммоль	1.0 ммоль	$5.26 \cdot 10^{-3} \text{ М}$	2.28
0.99	99 мл	199 мл	9.9 ммоль	10 ммоль	0.1 ммоль	$5.03 \cdot 10^{-4} \text{ М}$	3.30

### Важно!

**В ходе расчета концентраций мы использовали общий объем, равный сумме объемов растворов титранта и аналита. Изменением объема в расчетах пренебрегать нельзя!**

Как видим, pH изменился на 1.28 при добавлении первых 90 мл титранта, и ещё на 1.02 – при добавлении ещё всего 9 миллилитров. Более того, при добавлении последнего, сотого миллилитра pH достигает 7.00 (pH в точке эквивалентности)! Как видим, средний наклон графика резко возрастает при приближении к точке эквивалентности.

Аналогично, покажем, что после точки эквивалентности pH возрастает сначала резко, а затем график вновь становится пологим. После точки эквивалентности pH определяется только избыточным количеством NaOH. Расчет pH в точках  $f > 1$  – в **Примере 2**.

**Пример 2.** Рассчитайте pH в ходе титрования 100 мл 0.1 М HCl 0.1 М раствором NaOH при степени оттитрованности 101%, 110% и 150%.

### Решение

Проведем аналогичный расчет: рассчитаем концентрацию избыточного NaOH в растворе и pH в трех точках.

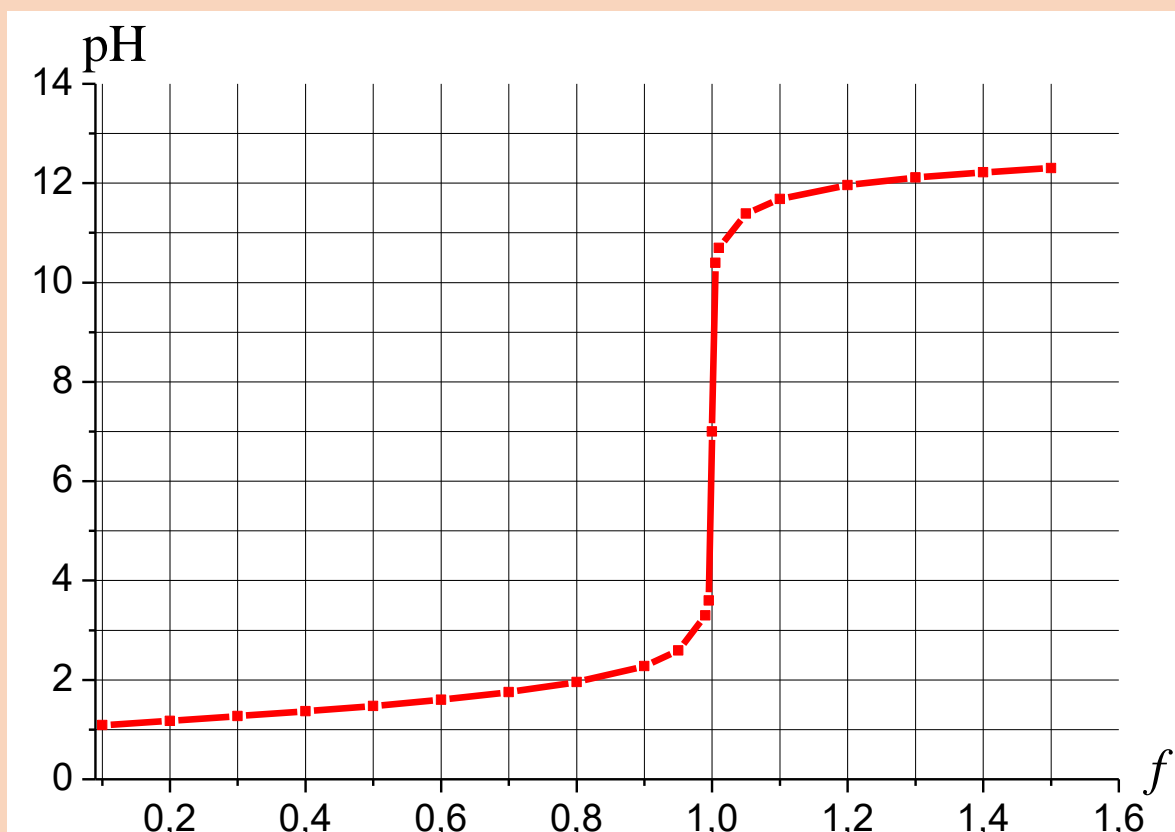
#### Напоминание:

Для воды константа автопротолиза  
 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$  при 25°C.

$f$	$V_{NaOH} = f \cdot V_{экв}$	$V_{p-ра}$	$n_{NaOH, изб} = c_{NaOH} V_{NaOH} - n_{0, HCl}$	$c_{NaOH, изб}$	$[H^+]$	pH
1.01	101 мл	201 мл	0.1 ммоль	$4.98 \cdot 10^{-4}$ М	$2.01 \cdot 10^{-11}$ М	10.70
1.10	110 мл	210 мл	1 ммоль	$4.76 \cdot 10^{-3}$ М	$2.1 \cdot 10^{-12}$ М	11.68
1.50	150 мл	250 мл	5 ммоль	0.020 М	$5.00 \cdot 10^{-13}$ М	12.30

При добавлении первого миллилитра после точки эквивалентности (от 100 до 101 мл) pH изменяется от 7.00 до 10.70, от следующих 9 мл – лишь на единицу pH, и от следующих 40 мл – менее, чем на единицу. Как видим, кривая после точки эквивалентности, действительно, быстро возрастает, и затем выходит на пологий участок.

По проведенным в **Примерах 1 и 2** расчетам можно построить кривую титрования (для гладкости на график добавлены некоторые другие точки, расчет которых не отличается от приведенных выше).



Кривая титрования может быть получена экспериментально с помощью титрования раствора в присутствии pH-метра. Тогда из кривой титрования сильной кислоты можно определить эквивалентный объем, а значит и концентрацию кислоты в растворе – это и есть основная задача кислотно-основного титрования.

### 3. Индикаторы кислотно-основного титрования

Альтернатива рН-метру – использование индикаторов. Индикатор – вещество, резко изменяющее окраску при изменении какого-либо параметра системы. Индикаторы кислотно-основного титрования изменяют окраску при изменении рН системы. Интервал, в котором изменяется окраска индикатора, называется **рН перехода** (обозначается рТ). Чаще всего ширина рТ составляет 1-2 единицы рН. Важнейшие кислотно-основные индикаторы собраны в таблице ниже.

Индикатор	Интервал перехода рН	Окраска	
		в кислой среде (молекулярная форма)	в щелочной среде (ионная форма)
Тимоловый голубой (1 переход)	1,2 – 2,8	Красный	Желтый
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	Красный	Желтый
Метиловый красный	4,4 – 6,2	Красный	Желтый
Лакмус	5,0 – 8,0	Красный	Синий
Феноловый красный	6,4 – 8,0	Желтый	Красный
Тимоловый голубой (2 переход)	8,0 – 9,6	Желтый	Голубой
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	Бесцветный	Фуксия
Тимолфталеин	9,4 – 10,6	Бесцветный	Синий
Ализариновый желтый	10,0 – 12,0	Желтый	Сиреневый

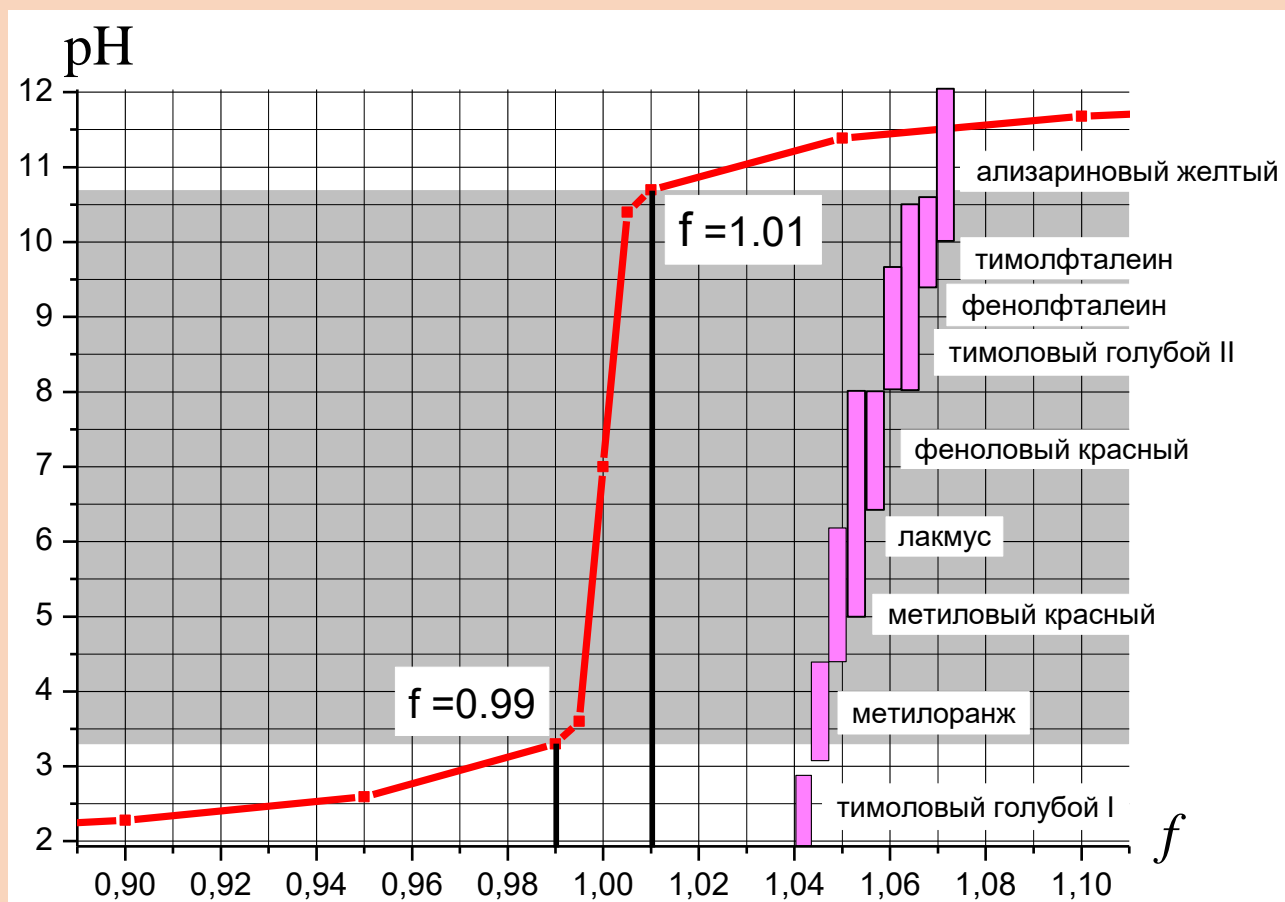
Как видим, индикаторов довольно много, и вместе они позволяют выбрать рТ почти в любой области значений рН. Как выбирать индикатор для конкретного титрования? Очевидно, идеальный индикатор должен изменять окраску в точке эквивалентности. Если это не так, то индикатор меняет окраску либо немного раньше, либо немного позже точки эквивалентности и появляется так называемая **индикаторная погрешность** – погрешность титрования, обусловленная несовпадением рТ и рН<sub>т.э.</sub>. В реальности индикатор подбирают так, чтобы индикаторная погрешность мало влияла на общую погрешность титрования, а не совсем сводилась к нулю. Для этого достаточно, чтобы индикатор изменял окраску в какой-либо части скачка титрования – наиболее крутой части графика рН(*f*). Получим математический критерий выбора индикатора.

Погрешность титрования обычно составляет не более 1% (за счет погрешностей метода, приготовления растворов, цены деления дозатора или бюретки). Значит, реалистичное требование к индикаторной погрешности – чтобы она составляла менее 1% и тогда не вносила значительного уменьшения в точность метода. Величина, в которую вносится эта погрешность, - объем. Значит, требование к индикатору – изменение окраски в промежутке от  $0.99 V_{\text{экв.}}$  до  $1.01 V_{\text{экв.}}$ , то есть при  $0.99 < f < 1.01$ . Таким образом, удобно понимать под скачком титрования диапазон от  $f = 0.99$  до  $f = 1.01$ , и тогда главное требование к индикатору: рТ входит в скачок титрования.

#### Важно!

- 1) рТ индикатора – это промежуток рН, в котором он изменяет окраску, обычно имеет ширину 1-2 единицы шкалы рН;
- 2) индикатор для титрования выбирают так, чтобы его рТ входил в скачок титрования (диапазон рН от  $f = 0.99$  до  $f = 1.01$ ).

Рисунок ниже иллюстрирует выбор индикатора для титрования, рассмотренного выше (0.1 М HCl + 0.1 М NaOH).



На увеличенном участке кривой титрования виден скачок титрования (3.30 – 10.70 рН) и диапазон допустимых рН перехода индикаторов (выделен серым). Для сравнения нанесены рТ индикаторов из таблицы (розовым). Как видим, для этого титрования подходят метиловый красный, лакмус, феноловый красный, второй переход окраски тимолового голубого, фенолфталеин, тимолфталеин. Не подходят – первый переход тимолового синего, метилоранж (он начнет изменять окраску до начала скачка титрования), ализариновый желтый.

**Пример 3.** Рассчитайте скачок титрования и выберите индикаторы для титрования 0.001 М HCl 0.002 М раствором NaOH.

### Решение

Рассчитаем эквивалентный объем в расчете на 100 мл аналита:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH, экв}}$$

$$\Rightarrow c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} V_{\text{экв.}}, V_{\text{экв.}} = 50 \text{ мл.}$$

Далее рассчитаем рН в точках  $f = 0.99$  и  $f = 1.01$ , как это делалось выше.

$f = 0.99$ , значит добавленный объем равен  $V_{1,\text{NaOH}} = 0.99 \cdot 50 = 49.5$  мл

общий объем раствора равен  $V_1 = 149.5$  мл

Начальное количество HCl равно  $n_0 = c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = 0.1$  ммоль

Оставшееся количество HCl равно  $n_1 = n_0 - c_{\text{NaOH}} V_{1,\text{NaOH}} = 0.001$  ммоль

Концентрация HCl в оставшемся растворе  $c_1 = 6.69 \cdot 10^{-6}$  М

При  $f = 0.99$  рН = 5.17.

$f = 1.01$ , значит добавленный объем равен  $V_{2,\text{NaOH}} = 1.01 \cdot 50 = 50.5$  мл

общий объем раствора равен  $V_2 = 150.5$  мл

Начальное количество HCl равно  $n_0 = 0.1$  ммоль

Избыточное количество NaOH равно  $n_2 = c_{\text{NaOH}} V_{2,\text{NaOH}} - n_0 = 0.001$  ммоль

Концентрация NaOH в полученном растворе  $c_2 = 6.64 \cdot 10^{-6}$  М

$[\text{H}^+] = K_w : [\text{OH}^-] = 1.51 \cdot 10^{-9}$  М

При  $f = 0.99$  рН = 8.82.

Скачок титрования: от 5.17 до 8.82. Из таблицы можно использовать только феноловый красный.

Как видим, скачок титрования тем больше, чем больше используемые концентрации. Поэтому в титровании не используют слишком разбавленные растворы.

В следующем занятии мы разберем титрование слабых кислот, многоосновных кислот и смесей кислот разной силы. Для закрепления этого материала на следующей странице – список терминов, которые появились в нынешнем блоке теории, и задачи.

В этом занятии вы должны усвоить следующую терминологию:

1. **Кривая титрования**
2. **Эквивалентный объем**
3. **Точка эквивалентности**
4. **Степень оттитрованности**
5. **Титрант и аналит**
6. **Скачок титрования**
7. **Кислотно-основные индикаторы**
8. **pH перехода индикаторов (pT)**
9. **Индикаторная погрешность**



### Задания

**№1.** 0.2 М азотную кислоту титруют 0.3 М NaOH. Рассчитайте pH при степени оттитрованности 0, 0.1, 0.5, 0.8, 0.9, 0.99, 0.997, 1, 1.003, 1.01, 1.1, 1.2, 1.5. В тетради приведите ваши расчеты. Занесите данные в таблицу Excel и постройте по этим точкам кривую титрования.

**№2.** Рассчитайте скачок титрования (то есть pH при степени оттитрованности 99% и 101%) 0.0131 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (считаем ее сильной по двум ступеням) 0.0444 М NaOH. Какие индикаторы можно использовать для этого титрования из таблицы выше?

**№3.** 0.1 М соляную кислоту титруют 0.1 М NaOH в присутствии индикатора, который начинает изменять окраску при pH = 3.20. Какова будет индикаторная погрешность, если титровать до начала изменения окраски с этим индикатором? Можно ли использовать этот индикатор?

**№4.** Нарисуйте общий вид кривой титрования щелочи сильной кислотой.