Міністерство освіти та науки України
ДЗ «Луганський національний університет імені Тараса Шевченка»
Кафедра хімії, географії та наук про Землю

Н. М. Твердохліб

КРИВІ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Методичні вказівки
для самостійної підготовки з освітнього компоненту
«Медична та аналітична хімія»
для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
галузі знань 22 «Охорона здоров'я»
224 Технології медичної діагностики та лікування

Полтава, 2024

Твердохліб Н. М. Криві кислотно-основного титрування: Методичні вказівки для самостійної підготовки з освітнього компоненту «Медична та аналітична хімія» для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти галузі знань 22 «Охорона здоров'я» 224 Технології медичної діагностики та лікування. Полтава: Вид-во ДЗ «ЛНУ імені Тараса Шевченка», 2024. – 30 с.

Рецензенти:

Оганесян І. Г. – кандидат медичних наук, доцент, завідувач кафедри клінічної лабораторної діагностики та імунології Національного технічного університету «Харківський політехнічний університет».

Ісаєнко І. П. – кандидат технічних наук, доцент, кафедри хімії, географії та наук про Землю Державного закладу «Луганський національний університет імені Тараса Шевченка».

Методичні вказівки направлені на самостійне опанування матеріалу в курсі медичної та аналітичної хімії з теми: «Титриметричний аналіз. Метод кислотно-основного титрування» здобувачами вищої освіти першого (бакалаврського) рівня освітньої програми 224 Технології медичної діагностики та лікування. Видання містить в собі теоретичний матеріал, приклади розрахункових задач та завдання для самоконтролю.

Затверджено на засіданні кафедри хімії, географії та наук про Землю ДЗ «Луганський національний університет імені Тараса Шевченка», протокол № 8 від 14.06.2024 р.

Ухвалено Вченою Радою ДЗ «Луганський національний університет імені Тараса Шевченка», протокол № 12 від 21.06.2024 р.

© Твердохліб Н. М., 2024
© ДЗ «Луганський національний університет імені Тараса Шевченка», 2024

Основні положення

Титриметричний аналіз заснований на точному вимірі об'єму розчину реагенту точно відомої концентрації, необхідного для взаємодії з компонентом у розчині. Вміст цього компонента знаходять за кількістю витраченого на реакцію з ним реагенту. Розчин з точно відомою концентрацією реагенту (титрант, розчин В – стандартний або робочий) поступово додають до розчину (розчин А – розчин, яким титрують) речовини, вимірюючи об'єм титранта що вводиться.

В усіх методах титриметричного аналізу використовують два типи розчинів: розчини первинних стандартів (з виготовленим титром) та розчини вторинних стандартів (з встановленим титром). Точні об'єми розчинів в титриметричному аналізі визначають за допомогою вимірювального посуду – мірних колб, піпеток та бюреток.

Титрування – процес поступового контрольованого додавання розчину реагенту – титранта – до аналізованого розчину до досягнення точки еквівалентності. *Точка еквівалентності* (ТЕ) – момент титрування, коли кількості еквівалентів реагуючих речовин рівні.

Встановлення *точки еквівалентності* може бути зафіксовано візуально із введенням індикатора або без нього, а також інструментально.

За способом проведення титрування розрізняють методи:

- *прямого* титрування, коли розчин титрують стандартним розчином титранта;
- *зворотнього* титрування (титрування *залишка*), заснованого на титруванні надлишку розчину реагенту після закінчення реакції його з речовиною;
- *заміщення* або титрування *замісника*, або *замісникове* титрування, заснованого на титруванні розчину речовини, що утворилася при реакції речовини з реагентом.

При проведенні паралельних титрувань можливі два варіанти:

- титрування рівних порцій розчину – аліквот, що відбираються піпеткою з мірної колби певного об'єму, у якій розчинена наважка аналізованої речовини – *метод піпетування*;
- титрування розчинів, отриманих при розчиненні наважок аналізованої речовини в невеликих об'ємах розчинника – *метод окремих наважок*.

Залежно від типу застосовуваної реакції розрізняють методи кислотно-основного, окисно-відновного, осаджувального, комплексиметричного титрування.

Відносна помилка титриметричного аналізу становить 0,2 %.

Вимоги до хімічних реакцій титриметричного аналізу:

- реакція має протікати швидко і бути практично необоротною;
- взаємодія між речовиною, що визначається, і титрантом має відбуватися стехіометрично, тобто в точній відповідності з рівнянням реакції;

– можливість чіткої фіксації точки еквівалентності;
– у розчині мають бути відсутні речовини, що заважають перебігу основної реакції та визначенню кінцевої точки титрування.

Переваги *титриметричного* методу аналізу: швидкість, простота, точність і можливість автоматизації.

Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації)

В основі методів кислотно-основного титрування лежать реакції, зв'язані з переносом іонів водню між речовинами, які проявляють кислотно-основні властивості. Кислоти (донори іонів водню) титрують стандартним розчином лугу – алкаліметрія. Основи (акцептори іонів водню) титрують стандартним розчином сильної кислоти – ацидіметрія. В процесі титрування кислота перетворюється в супряжену з нею основу, основа – в супряжену з нею кислоту.

Кислотно-основні індикатори

Індикатори – це органічні барвники складної будови зі слабкими кислотними або основними властивостями, *які змінюють своє забарвлення залежно від pH середовища.* Вони бувають одноколірними (наприклад, фенолфталеїн) або двоколірними (наприклад, метиловий оранжевий, метиловий червоний та ін.). Механізм зміни забарвлення індикатора пояснюють *іонною теорією Оствальда*, суть якої зводиться до того, що молекули та іони індикатора мають різне забарвлення. Так, молекули фенолфталеїну безбарвні, а іони мають малиновий колір, метилового оранжевого – відповідно рожеве і жовте забарвлення. Найчастіше в кислотно-основному титруванні застосовують індикатори зі слабкокислотними властивостями, у розчинах яких між молекулами *HInd* та йонами Ind^- встановлюється рівновага:

$$HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^-.$$

Якщо до розчину, що містить індикатор, добавити кислоту, то, згідно з принципом Ле Шательє, рівновага зміститься ліворуч і забарвлення розчину буде зумовлене кольором недисоційованих молекул індикатора. У лужному середовищі іони H^+ зв'язуються іонами OH^- лугу, і рівновага зміщується праворуч, отже, колір розчину зумовлений забарвленням іонної форми індикатора, зокрема фенолфталеїну – малиновим; метилоранжу – жовтим (табл. *Характеристика кислотно-основних індикаторів*). Як випливає з таблиці, кожен індикатор характеризується певним *інтервалом переходу*, тобто проміжком pH, у межах якого змінюється його забарвлення. Наприклад, інтервал переходу метилового оранжевого знаходиться в межах pH = 3,0-4,4. Це означає, що при всіх значеннях pH < 3,0 його забарвлення буде рожевим; при pH ≥ 4,4 – жовтим, а при pH між 3,0 і 4,4 – оранжевим. Інтервал переходу різних індикаторів залежить від їхньої константи іонізації $К_д$ і приблизно може бути обчислений за формулою:

$$pH = pK_д \pm 1$$

Значення pH, що відповідає середині інтервалу переходу, при якому спостерігається найпомітніша для ока зміна забарвлення і при якому практично закінчують титрування, називають *показником (точкою) титрування* індикатора і позначають pT. Як правило, pT дорівнює pK індикатора.

Характеристика кислотно-основних індикаторів

Назва індикатора	$К_д$	$рК_д$	Інтервал переходу PH	Забарвлення при різних значеннях pH середовища			pT
				Сильно-кислотне	Сильно-лужне	pH = pK	
Метиловий оранжевий	$1{,}8\cdot10^{-4}$	3,75	3,0-4,4	Рожеве	Жовте	Оранжеве	3,75
Метиловий червоний	10^{-5}	5,0	4,2-6,2	Червоне	Жовте	Оранжеве	5,20
Нейтральний червоний	10^{-7}	7,0	6,8-8,0	Червоне	Жовте	Оранжеве	7,20
Фенолфталеїн	$2\cdot10^{-11}$	10,7	8,2-10,0	Безбарвне	Малинове	Рожеве	8,9
Тимолфталеїн			9,4-10,6	Безбарвне	Синє	Блакитне	9,9

Криві титрування. Визначення pH при титруванні

Криві титрування – графічне зображення залежності параметра системи, пов'язаного з концентрацією титруємої речовини або титранта, від об'єму титранта або частки відтитрованості. Частка відтитрованості f – відношення кількості доданого тиранта до вихідної кількості титруємої речовини. Частку відтитрованості f виражають в одиницях або у відсотках.

Розрізняють *теоретичні* й *експериментальні* криві титрування. Теоретичний розрахунок кривих титрування проводять за рівнянням реакції та вихідними концентраціями реагуючих речовин. Теоретичні криві титрування потрібні для обґрунтованого вибору індикатора в даному титруванні. Експериментальні криві титрування отримують під час вимірювання будь-якої властивості системи під час титрування (електропровідність, тощо) залежно від об'єму титранту. Експериментальні криві титрування потрібні для визначення точки еквівалентності.

У процесі кислотно-основного титрування водних розчинів змінюється концентрація іонів Гідрогену, тобто водневий показник pH розчину:

$$pH = -lg[H^+]$$

Визначення pH розчину в різні моменти титрування необхідно для вибору індикатора й для визначення помилок титрування через розбіжність моменту зміни забарвлення індикатора із точкою еквівалентності.

Основні індикатори кислотно-основного титрування

№ з/п	Індикатор	Інтервал переходу pH і забарвлення індикатора	pT
1.	Кристалічний фіолетовий (перший перехід)	0-1,0 жовтий – зелений	0,5
2.	Крезоловий червоний (перший перехід)	0,2-1,8 червоний – жовтий	–
3.	Кристалічний фіолетовий (другий перехід)	1,0-2,6 зелений – фіолетовий	1,8
4.	Тимоловий синій (перший перехід)	1,2-2,8 червоний – жовтий	2,0
5.	Тропеолін 00	1,4-2,6 червоний – жовтий	2,0
6.	Метиловий жовтий	2,9-4,0 червоний – жовтий	3,0
7.	Бромфеноловий синій	3,0-4,6 жовтий – синій	4,1
8.	Конго червоний	3,0-5,0 синій – червоний	–
9.	Метиловий оранжевий	3,2-4,4 червоний – жовтий	4,0
10.	Бромкрезоловий зелений	3,8-5,4 жовтий – синій	4,5
11.	Метиловий червоний	4,2-6,2 червоний – жовтий	5,0
12.	Хлорфеноловий червоний	5,0-6,6 жовтий – червоний	6,25
13.	Лакмус	5,0-8,0 червоний – синій	8,2
14.	Бромкрезоловий пурпуровий	5,2-6,8 жовтий – фіолетовий	6,0
15.	Феноловий червоний	6,8-8,4 жовтий – червоний	7,5
16.	Бромтимоловий синій	6,0-7,6 жовтий – синій	7,0
17.	Крезоловий червоний (другий перехід)	7,2-8,8 жовтий – червоний	8,2
18.	Тимоловий синій (другий перехід)	8,0-9,6 жовтий – синій	8,5
19.	Фенолфталеїн	8,2-10,0 безбарвний – червоний	9,0
20.	Тимолфталеїн	9,4-10,6 безбарвний – синій	9,6
21.	Алізарин жовтий R	10,1-12,0 жовтий – червоний	–

Під час побудови теоретичних кривих титрування розраховують pH чотирьох основних етапів:

1) до початку титрування;
2) титрування до точки еквівалентності;
3) точка еквівалентності;
4) після точки еквівалентності.

Крива титрування сильної кислоти сильною основою (лугом)

Аналітична реакція – реакція нейтралізації:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

1 етап. *До початку титрування* концентрація іонів Гідрогену дорівнює концентрації кислоти, pH розчину визначається її концентрацією:

$$pH = -lg\, C_к$$

$C_к$ – нормальна концентрація кислоти.

2 етап. *Процес титрування*. Відбувається поступова нейтралізація кислоти лугом:

$$HAn + MeOH = MeAn + H_2O$$

pH обчислюється за рівнянням:

$$[H^+] = \frac{c(HAn) \cdot V(HAn) - c(MeOH) \cdot V(MeOH)}{V(HAn) + V(MeOH)}$$

$$pH = -lg[H^+]$$

або

$$pH = -lg\left(\frac{c(HAn) \cdot V(HAn) - c(MeOH) \cdot V(MeOH)}{V(HAn) + V(MeOH)}\right)$$

де $V(HAn)$ – об'єм проби кислоти, взятий для титрування (аліквота), $c(MeOH)$ – нормальна концентрація розчину лугу, $V(MeOH)$ – об'єм розчину лугу, доданого в процесі титрування.

3 етап. *Точка еквівалентності*. У системі перебуває тільки сіль, що не гідролізується. pH = 7. На нейтралізацію кислоти витрачено еквівалентний об'єм лугу.

4 етап. *Додавання надлишку титранту після точки еквівалентності*. pH визначається тільки кількістю доданого лугу й обчислюється за рівнянням:

$$[OH^-] = \frac{c(MeOH) \cdot V(MeOH) - c(HAn) \cdot V(HAn)}{V(MeOH) + V(HAn)}$$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]}$$

$$pH = -lg[H^+]$$

або

$$pH = 14 + lg[OH^-] = 14 + lg\left(\frac{c(MeOH)\cdot V(MeOH) - c(HAn)\cdot V(HAn)}{V(MeOH) + V(HAn)}\right)$$

Приклад розв'язання

Побудувати криву титрування 50 мл 0,1 М розчину HCl 0,2 М розчином $NaOH$.

Розв'язок:

За умовою задачі розглядається випадок титрування сильної кислоти сильною основою. Для побудови кривої титрування необхідно обчислити $[H^+]$ та pH розчину, титрованої суміші, через 5 мл титранту.

Обчислити обсяг $NaOH$, необхідний для досягнення точки еквівалентності, $V_{екв}$. У точці еквівалентності ми знаємо з реакції

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$\text{що } n\left(\frac{1}{z}A\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right) \Rightarrow n(HCl) = n(NaOH) \Rightarrow$$

$$c(HCl)\cdot V(HCl) = c(NaOH)\cdot V(NaOH) \Rightarrow$$

$$\text{V екв} = V(NaOH) = \frac{c(HCl)\cdot V(HCl)}{c(NaOH)} = \frac{0{,}1\cdot 50}{0{,}2} = 25 \text{ мл}$$

1) Перед точкою еквівалентності HCl присутній в надлишку та pH визначається концентрацією HCl, який не вступив у реакцію. *На початку титрування концентрація* розчину HCl становить 0,1 М, оскільки HCl є сильною кислотою, означає

$$[H^+] = 0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \Rightarrow pH = -lg(HCl) = -\log(0{,}1) = 1$$

2) *До точки еквівалентності*:

$$[H^+] = \frac{c(HCl)\cdot V(HCl) - c(NaOH)\cdot V(NaOH)}{V(HCl) + V(NaOH)}$$

$$pH = -lg[H^+]$$

або

$$pH = -lg\left(\frac{c(HCl)\cdot V(HCl) - c(NaOH)\cdot V(NaOH)}{V(HCl) + V(NaOH)}\right)$$

Після додавання 5 мл NaOH

$$[H^+] = \frac{0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}}\cdot 50 \text{ мл} - 0{,}2\,^{\text{моль}}/_{\text{л}}\cdot 5 \text{ мл}}{50 \text{ мл} + 5 \text{ мл}} = 0{,}0727\,^{\text{моль}}/_{\text{л}}\cdot$$

$$pH = -lg(0{,}0727) = 1{,}14$$

або

$$pH = -lg\left(\frac{0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}}\cdot 50 \text{ мл} - 0{,}2\,^{\text{моль}}/_{\text{л}}\cdot 5 \text{ мл}}{50 \text{ мл} + 5 \text{ мл}}\right) = 1{,}14$$

Після додавання 10 мл NaOH

$$pH = -lg\left(\frac{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 50\ \text{мл}\ - 0{,}2\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 10\ \text{мл}}{50\ \text{мл} + 10\ \text{мл}}\right) = 1{,}30$$

Після додавання 15 мл NaOH

$$pH = -lg\left(\frac{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 50\ \text{мл}\ - 0{,}2\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 15\ \text{мл}}{50\ \text{мл} + 15\ \text{мл}}\right) = 1{,}51$$

Після додавання 20 мл NaOH

$$pH = -lg\left(\frac{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 50\ \text{мл}\ - 0{,}2\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 20\ \text{мл}}{50\ \text{мл} + 20\ \text{мл}}\right) = 1{,}84$$

Після додавання 22 мл NaOH

$$pH = -lg\left(\frac{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 50\ \text{мл}\ - 0{,}2\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 22\ \text{мл}}{50\ \text{мл} + 22\ \text{мл}}\right) = 2{,}08$$

Після додавання 24 мл NaOH

$$pH = -lg\left(\frac{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 50\ \text{мл}\ - 0{,}2\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 24\ \text{мл}}{50\ \text{мл} + 24\ \text{мл}}\right) = 2{,}57$$

3) *У точці еквівалентності* (після додавання 25 мл NaOH) ні кислота, ні основа не є в надлишку, pH визначається дисоціацією води.

$$[H^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-1}}\ ^{\text{моль}^2/\text{л}^2} = 1 \cdot 10^{-7}\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}}$$

$$pH = -lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7$$

4) Для об'ємів NaOH, більших за точку еквівалентності, pH визначається концентрацією надлишку OH^-.

За точкою еквівалентності:

$$[OH^-] = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)\ - c(HCl) \cdot V(HCl)}{V(NaOH) + V(HCl)}$$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]}$$

$$pH = -lg[H^+]$$

або

$$pH = 14 + lg[OH^-] = 14 + lg\left(\frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)\ - c(HCl) \cdot V(HCl)}{V(NaOH) + V(HCl)}\right)$$

Після додавання 26 мл NaOH

$$[OH^-] = \frac{0{,}2\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 26\ \text{мл}\ - 0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 50\ \text{мл}}{26\ \text{мл} + 50\ \text{мл}} = 0{,}0026\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}}$$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}\ \text{моль}^2/\text{л}^2}{0{,}0026\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}}} = 3{,}85 \cdot 10^{-12}\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}}$$

$$pH = -lg(3{,}85 \cdot 10^{-12}) = -\left(lg\ 3{,}85 - lg\ 10^{-12}\right) = -(0{,}5855 - 12) = 11{,}42$$

або

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}2\ ^{моль}/_{л} \cdot 26\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 50\ мл}{26\ мл + 50\ мл}\right) = 11{,}42$$

Після додавання 28 мл NaOH

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}2\ ^{моль}/_{л} \cdot 28\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 50\ мл}{28\ мл + 50\ мл}\right) = 11{,}89$$

Після додавання 30 мл NaOH

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}2\ ^{моль}/_{л} \cdot 30\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 50\ мл}{30\ мл + 50\ мл}\right) = 12{,}10$$

Після додавання 35 мл NaOH

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}2\ ^{моль}/_{л} \cdot 35\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 50\ мл}{35\ мл + 50\ мл}\right) = 12{,}37$$

Після додавання 40 мл NaOH

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}2\ ^{моль}/_{л} \cdot 40\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 50\ мл}{40\ мл + 50\ мл}\right) = 12{,}52$$

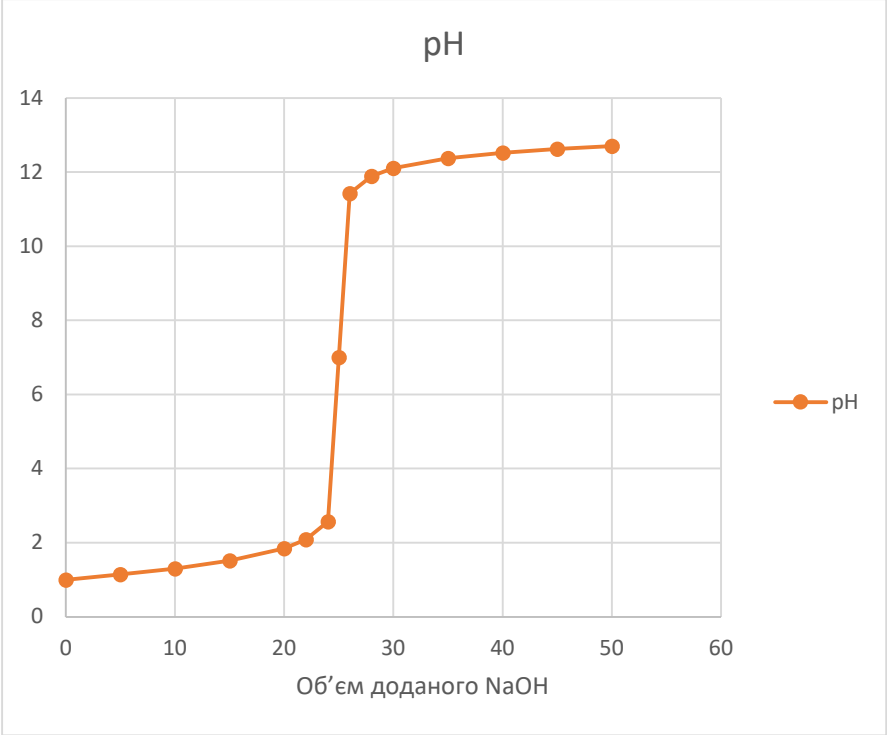
Після додавання 45 мл NaOH

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}2\ ^{моль}/_{л} \cdot 45\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 50\ мл}{45\ мл + 50\ мл}\right) = 12{,}62$$

Після додавання 50 мл NaOH

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}2\ ^{моль}/_{л} \cdot 50\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 50\ мл}{50\ мл + 50\ мл}\right) = 12{,}70$$

<table>
<tr><th>$NaOH$ мл</th><th>Система</th><th>Формула</th><th>pH</th></tr>
<tr><td>0</td><td>0,1 н. розчин HCl</td><td>$pH = -lg(HCl)$</td><td>1,00</td></tr>
<tr><td>5</td><td rowspan="6">Титрування хлоридної кислоти</td><td rowspan="6">$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
$pH = -lg\left(\frac{c(HCl) \cdot V(HCl)\ - c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(HCl) + V(NaOH)}\right)$</td><td>1,14</td></tr>
<tr><td>10</td><td>1,30</td></tr>
<tr><td>15</td><td>1,51</td></tr>
<tr><td>20</td><td>1,84</td></tr>
<tr><td>22</td><td>2,08</td></tr>
<tr><td>24</td><td>2,57</td></tr>
<tr><td>25</td><td>NaCl</td><td>У точці еквівалентності (після додавання 25 мл NaOH) ні кислота, ні основа не є в надлишку, pH визначається дисоціацією води</td><td>7,00</td></tr>
<tr><td>26</td><td rowspan="7">Надлишок лугу</td><td rowspan="7">$pH = 14 + lg\left(\frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)\ - c(HCl) \cdot V(HCl)}{V(NaOH) + V(HCl)}\right)$</td><td>11,42</td></tr>
<tr><td>28</td><td>11,89</td></tr>
<tr><td>30</td><td>12,10</td></tr>
<tr><td>35</td><td>12,37</td></tr>
<tr><td>40</td><td>12,52</td></tr>
<tr><td>45</td><td>12,62</td></tr>
<tr><td>50</td><td>12,70</td></tr>
</table>



Крива титрування сильної кислоти сильною основою (лугом)

Точка еквівалентності відповідає об'єму в 25 мл. Звертає увагу різкий стрибок величини pH у цій ділянці. Обсяг однієї краплі розчину зазвичай становить 0,01-0,02 мл. У ділянці еквівалентної точки при додаванні краплі лугу pH зростає на 3-6 одиниць. Тому еквівалентну точку можна визначити за допомогою будь-якого кольорового індикатора, що змінює забарвлення в області значень pH від 4 до 10.

Крива титрування сильної основи (лугу) сильною кислотою

Аналітична реакція – реакція нейтралізації:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

1 етап. *До початку титрування* у розчині присутній тільки луг і pH розчину визначається його концентрацією:

$$pH = 14 + lg\, C_л$$

$C_л$ – нормальна концентрація лугу.

2 етап. *Процес титрування*. Відбувається поступова нейтралізація лугу кислотою:

$$HAn + MeOH = MeAn + H_2O$$

pH обчислюється за рівнянням:

$$pH = 14 + lg[OH^-] = 14 + lg\left(\frac{c(MeOH)\cdot V(MeOH) - c(HAn)\cdot V(HAn)}{V(MeOH) + V(HAn)}\right)$$

3 етап. *Точка еквівалентності*. У системі перебуває тільки сіль, що не гідролізується, pH = 7. На нейтралізацію лугу витрачено еквівалентний об'єм кислоти.

4 етап. *Після точки еквівалентності* pH визначається тільки кількістю доданої кислоти і обчислюється за рівнянням:

$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{c(HAn)\cdot V(HAn) - c(MeOH)\cdot V(MeOH)}{V(HAn)+V(MeOH)}\right)$$

Приклад розв'язання

Побудувати криву титрування 10 мл 0,1 н розчину $NaOH$ 0,1 н розчином HCl.

Розв'язок:

Для побудови кривої титрування необхідно обчислити [H^+] та pH розчину, титрованої суміші, через 2 мл титранту.

Обчислити обсяг HCl, необхідний для досягнення точки еквівалентності, $V_{екв}$. У точці еквівалентності ми знаємо з реакції

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$\text{що } n\left(\frac{1}{z}A\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right) \Rightarrow n(NaOH) = n(HCl) \Rightarrow$$

$$c(NaOH)\cdot V(NaOH) = c(HCl)\cdot V(HCl) \Rightarrow$$

$$\text{V екв} = V(HCl) = \frac{c(NaOH)\cdot V(NaOH)}{c(HCl)} = \frac{0{,}1\cdot 10}{0{,}1} = 10 \text{ мл}$$

Точка еквівалентності відповідає об'єму титранту 10 мл.

1) *До початку титрування* у розчині присутній тільки луг і pH розчину визначається його концентрацією:

$$pH = 14 + lg(NaOH) = 14 + lg(0{,}1) = 13$$

2) *До точки еквівалентності*:

$$pH = 14 + lg\left(\frac{c(NaOH)\cdot V(NaOH) - c(HCl)\cdot V(HCl)}{V(NaOH)+V(HCl)}\right)$$

Після додавання 2 мл HCl

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{моль}/_{л}\cdot 10 \text{ мл} - 0{,}1\ ^{моль}/_{л}\cdot 2 \text{ мл}}{10 \text{ мл} + 2 \text{ мл}}\right) = 12{,}82$$

Після додавання 4 мл HCl

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{моль}/_{л}\cdot 10 \text{ мл} - 0{,}1\ ^{моль}/_{л}\cdot 4 \text{ мл}}{10 \text{ мл} + 4 \text{ мл}}\right) = 12{,}63$$

Після додавання 6 мл HCl

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{моль}/_{л}\cdot 10 \text{ мл} - 0{,}1\ ^{моль}/_{л}\cdot 6 \text{ мл}}{10 \text{ мл} + 6 \text{ мл}}\right) = 12{,}40$$

Після додавання 8 мл HCl

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{моль}/_{л}\cdot 10 \text{ мл} - 0{,}1\ ^{моль}/_{л}\cdot 8 \text{ мл}}{10 \text{ мл} + 8 \text{ мл}}\right) = 12{,}04$$

Після додавання 9 мл HCl

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}1\ моль/л \cdot 10\ мл\ - 0{,}1\ моль/л \cdot 9\ мл}{10\ мл + 9\ мл}\right) = 11{,}72$$

3) *У точці еквівалентності* (після додавання 10 мл HCl) ні кислота, ні основа не є в надлишку, pH визначається дисоціацією води.

$$[H^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}}\ моль^2/л^2\ = 1 \cdot 10^{-7}\ моль/л$$

$$pH = -lg(1 \cdot 10^{-7})\ = 7$$

4) Для об'ємів HCl, більших за точку еквівалентності, pH визначається концентрацією надлишку H^+.

За точкою еквівалентності:

$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{c(HCl) \cdot V(HCl)\ - c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(HCl) + V(NaOH)}\right)$$

Після додавання 11 мл HCl

$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{0{,}1\ моль/л \cdot 11\ мл\ - 0{,}1\ моль/л \cdot 10\ мл}{11\ мл + 10\ мл}\right) = 2{,}32$$

Після додавання 12 мл HCl

$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{0{,}1\ моль/л \cdot 12\ мл\ - 0{,}1\ моль/л \cdot 10\ мл}{12\ мл + 10\ мл}\right) = 2{,}04$$

Після додавання 14 мл HCl

$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{0{,}1\ моль/л \cdot 14\ мл\ - 0{,}1\ моль/л \cdot 10\ мл}{14\ мл + 10\ мл}\right) = 1{,}78$$

Після додавання 16 мл HCl

$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{0{,}1\ моль/л \cdot 16\ мл\ - 0{,}1\ моль/л \cdot 10\ мл}{16\ мл + 10\ мл}\right) = 1{,}64$$

Після додавання 18 мл HCl

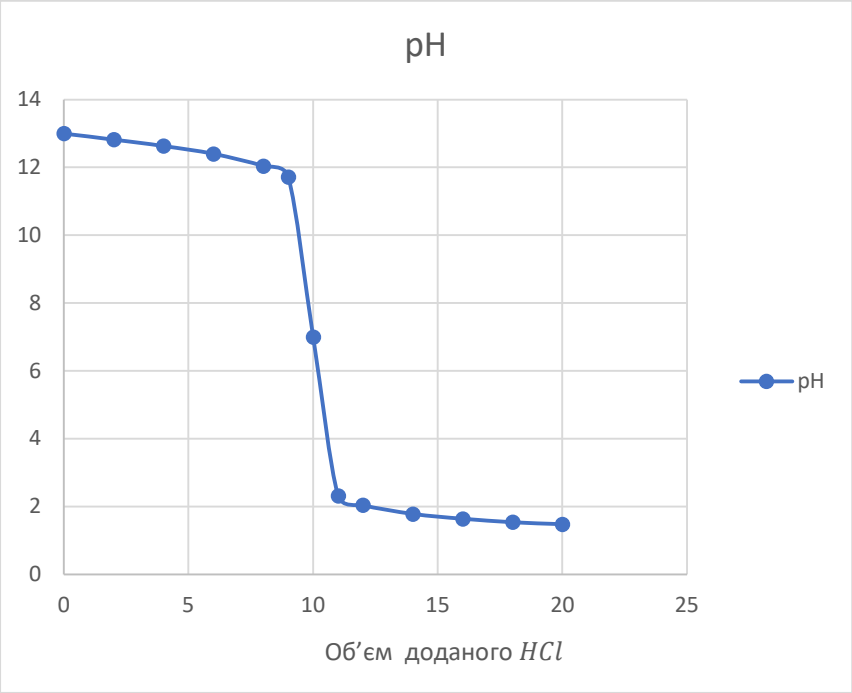
$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{0{,}1\ моль/л \cdot 18\ мл\ - 0{,}1\ моль/л \cdot 10\ мл}{18\ мл + 10\ мл}\right) = 1{,}54$$

Після додавання 20 мл HCl

$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{0{,}1\ моль/л \cdot 20\ мл\ - 0{,}1\ моль/л \cdot 10\ мл}{20\ мл + 10\ мл}\right) = 1{,}48$$

Крива титрування лугу кислотою є дзеркальним відображенням кривої титрування сильної кислоти лугом. Еквівалентну точку можна визначити за допомогою будь-якого кольорового індикатора, що змінює забарвлення в області значень pH від 4 до 10.

HCl мл	Система	Формула	pH
0	0,1 н. розчин $NaOH$	$pH = 14 + lg(NaOH)$	13
2	Титрування натрій гідроксиду	$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ $pH = 14 + lg\left(\frac{c(NaOH)\cdot V(NaOH) - c(HCl)\cdot V(HCl)}{V(NaOH) + V(HCl)}\right)$	12,82
4			12,63
6			12,40
8			12,04
9			11,72
10	NaCl	*У точці еквівалентності* (після додавання 25 мл NaOH) ні кислота, ні основа не є в надлишку, pH визначається дисоціацією води	7,00
11	Надлишок кислоти	$pH = -lg[H^+] =$ $= -lg\left(\frac{c(HCl)\cdot V(HCl) - c(NaOH)\cdot V(NaOH)}{V(HCl) + V(NaOH)}\right)$	2,32
12			2,04
14			1,78
16			1,64
18			1,54
20			1,48



Крива титрування сильної основи (лугу) сильною кислотою

Характерні риси кривої титрування сильної кислоти сильним лугом (і навпаки)

1. Точка еквівалентності збігається з точкою нейтральності (лежить при pH 7).
2. Гілки кривої симетричні.
3. У початковій стадії титрування pH розчину незначно змінюється (гілки кривої майже рівнобіжні осі абсцис), помітна зміна pH спостерігається при

додаванні останніх 5 мл лугу (чи кислоти при титруванні лугу). Різка зміна pH спостерігається поблизу точки еквівалентності (у межах ±0,1 %).

Стрибок залежить також від температури, тому що зі зміною температури змінюється ступінь іонізації води: так при 25°C $K_{H_2O} = 1{,}14 \cdot 10^{-14}$, тобто титрувати сильну кислоту сильним лугом при 100°C $K_{H_2O} = 49 \cdot 10^{-14}$, то точка еквівалентності буде лежати при pH 6 і з підвищенням температури величина стрибка pH зменшується.

Крива титрування слабкої одноосновної кислоти сильною основою (лугом)

1 етап. У розчині присутня тільки слабка кислота і pH розчину визначається її концентрацією і константою дисоціації:

$$pH = -lg\sqrt{K_д c_к} = 0{,}5(pK_д - lgc_к)$$

де $c_к$ – концентрація розчину кислоти, моль/л.

2 етап. *Процес титрування*. Відбувається поступова нейтралізація кислоти лугом:

$$HAn + MeOH = MeAn + H_2O$$

У результаті утворюється буферна суміш, що складається зі слабкої кислоти, надлишок якої присутній у системі до точки еквівалентності, й солі цієї кислоти; pH обчислюється за рівнянням для кислого буферного розчину:

$$pH = pK_д + lg\frac{c_{MeAn}}{c_{HAn}} = pK_д + lg\frac{c(MeOH)\cdot V(MeOH)}{c(HAn)\cdot V(HAn) - c(MeOH)\cdot V(MeOH)}$$

де c_{MeAn} – концентрація солі слабкої кислоти, c_{HAn} – залишкова концентрація слабкої кислоти, $V(HAn)$ – об'єм проби кислоти, узятий для титрування, $c(MeOH)$ – концентрація розчину лугу, $V(MeOH)$ – об'єм розчину лугу, доданий у процесі титрування.

3 етап. *Точка еквівалентності*. На нейтралізацію кислоти витрачено еквівалентний об'єм лугу. У системі знаходиться тільки сіль, що гідролізується за аніоном. pH у точці еквівалентності буде більшим за 7 і обчислюється за рівнянням:

$$pH = 14 + lg[OH^-] = 14 + lg\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_д}\cdot c_{MeAn}} = 7 + 0{,}5(pK_д + lgc_{MeAn})$$

Концентрація солі в точці еквівалентності: $c_{MeAn} = \frac{c(HAn)\cdot V(HAn)}{V(HAn) + V(MeOH)}$

4 етап. *Після точки еквівалентності* pH визначається тільки кількістю доданого лугу:

$$pH = 14 + lg[OH^-] = 14 + lg\left(\frac{c(MeOH)\cdot V(MeOH) - c(HAn)\cdot V(HAn)}{V(MeOH) + V(HAn)}\right)$$

Приклад розв'язання

Побудувати криву титрування 15 мл 0,1 н розчину оцтової кислоти 0,1 н розчином $NaOH$. $K_д(CH_3COOH) = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Розв'язок:

Для побудови кривої титрування необхідно обчислити [H^+] та pH розчину, титрованої суміші, через 3 мл титранту.

Обчислити обсяг HCl, необхідний для досягнення точки еквівалентності, $V_{екв}$.

$$\text{що } n\left(\frac{1}{z}A\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right) \Rightarrow n(NaOH) = n(CH_3COOH) \Rightarrow$$

$$c(NaOH) \cdot V(NaOH) = c(CH_3COOH) \cdot V(CH_3COOH) \Rightarrow$$

$$\text{V екв} = V(CH_3COOH) = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{c(CH_3COOH)} = \frac{0{,}1 \cdot 15}{0{,}1} = 15 \text{ мл}$$

1) *На початку титрування концентрація* у розчині присутня тільки слабка кислота і pH розчину визначається її концентрацією і константою дисоціації:

$$pH = 0{,}5(pK_д - lgc_{CH_3COOH}) = 0{,}5(4{,}76 - lg(0{,}1)) = 2{,}88$$

2) *До точки еквівалентності* відбувається утворення ацетатної буферної суміші:

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

$$pH = pK_д + lg\frac{c_{CH_3COONa}}{c_{CH_3COOH}} =$$

$$= pK_д + lg\frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{c(CH_3COOH) \cdot V(CH_3COOH) - c(NaOH) \cdot V(NaOH)}$$

Після додавання 3 мл NaOH

$$pH = 4{,}76 + lg\frac{0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 3 \text{ мл}}{0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 15 \text{ мл} - 0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 3 \text{ мл}} = 4{,}16$$

Після додавання 6 мл NaOH

$$pH = 4{,}76 + lg\frac{0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 6 \text{ мл}}{0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 15 \text{ мл} - 0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 6 \text{ мл}} = 4{,}58$$

Після додавання 9 мл NaOH

$$pH = 4{,}76 + lg\frac{0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 9 \text{ мл}}{0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 15 \text{ мл} - 0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 9 \text{ мл}} = 4{,}94$$

Після додавання 12 мл NaOH

$$pH = 4{,}76 + lg\frac{0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 12 \text{ мл}}{0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 15 \text{ мл} - 0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 12 \text{ мл}} = 5{,}36$$

Після додавання 14 мл NaOH

$$pH = 4{,}76 + lg\frac{0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 12\ мл}{0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 15\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 12\ мл} = 5{,}91$$

3) *У точці еквівалентності* у системі знаходиться тільки сіль, що гідролізується за аніоном.

$$CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^-$$

$$pH = 7 + 0{,}5\left(pK_д + lgc_{MeAn}\right) = 7 + 0{,}5\left(4{,}76 + \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(CH_3COOH)\ + V(NaOH)}\right)$$

$$= 7 + 0{,}5\left(4{,}76 + \frac{0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 15\ мл}{30\ мл}\right) = 8{,}73$$

4) Для об'ємів NaOH, більших за точку еквівалентності, pH визначається концентрацією надлишку OH^-.

За точкою еквівалентності:

$$pH = 14 + lg[OH^-] = 14 + lg\left(\frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)\ - c(CH_3COOH) \cdot V(CH_3COOH)}{V(NaOH) + V(CH_3COOH)}\right)$$

Після додавання 16 мл NaOH

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 16\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 15\ мл}{16\ мл + 15\ мл}\right) = 10{,}62$$

Після додавання 18 мл NaOH

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 18\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 15\ мл}{18\ мл + 15\ мл}\right) = 11{,}04$$

Після додавання 21 мл NaOH

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 21\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 15\ мл}{21\ мл + 15\ мл}\right) = 11{,}28$$

Після додавання 24 мл NaOH

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 24\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 15\ мл}{24\ мл + 15\ мл}\right) = 11{,}40$$

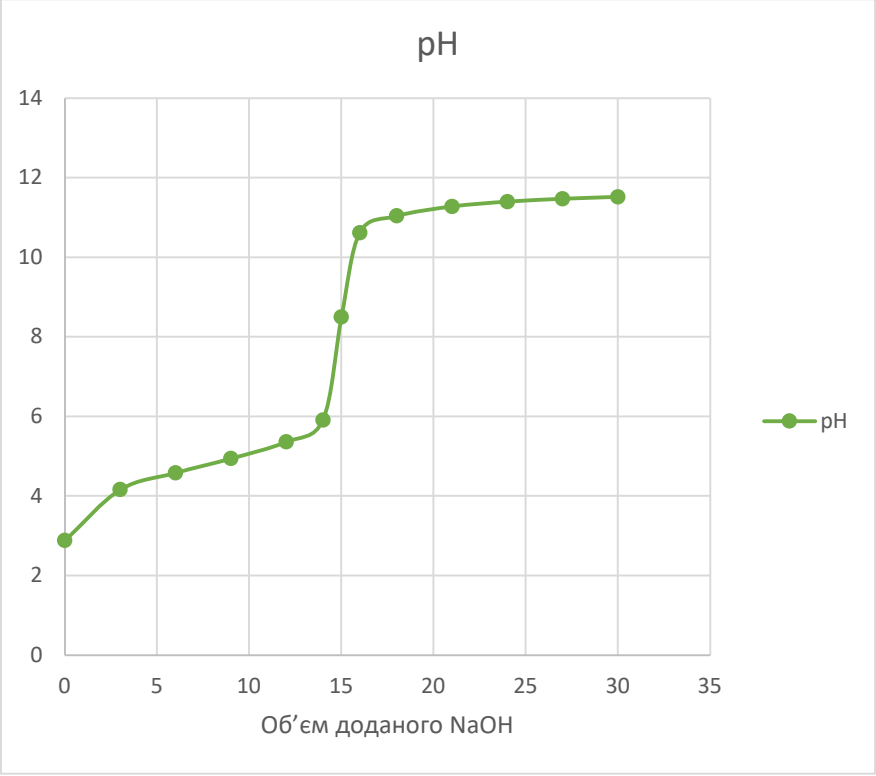
Після додавання 27 мл NaOH

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 27\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 15\ мл}{27\ мл + 15\ мл}\right) = 11{,}47$$

Після додавання 30 мл NaOH

$$pH = 14 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 30\ мл\ - 0{,}1\ ^{моль}/_{л} \cdot 15\ мл}{30\ мл + 15\ мл}\right) = 11{,}52$$

$NaOH$ мл	Система	Формула	pH
0	0,1 н. розчин CH_3COOH	$pH = 0{,}5(pK_д - lgc_{CH_3COOH})$	2,88
3	Титрування оцтової кислоти	утворення ацетатної буферної суміші: $CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$ $pH = 4{,}76 + lg\frac{c(NaOH)\cdot V(NaOH)}{c(CH_3COOH)\cdot V(CH_3COOH) - c(NaOH)\cdot V(NaOH)}$	4,16
6			4,58
9			4,94
12			5,36
14			5,91
15	Точка еквівалентності	у системі знаходиться тільки сіль, що гідролізується за аніоном. $CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^-$ $pH = 7 + 0{,}5\left(4{,}76 + \frac{c(NaOH)\cdot V(NaOH)}{V(CH_3COOH) + V(NaOH)}\right)$	8,73
16	Надлишок лугу	$pH = 14 + lg\left(\frac{c(NaOH)\cdot V(NaOH) - c(HCl)\cdot V(CH_3COOH)}{V(NaOH) + V(CH_3COOH)}\right)$	10,62
18			11,04
21			11,28
24			11,40
27			11,47
30			11,52



Крива титрування слабкої одноосновної кислоти сильною основою (лугом)

Характерні риси кривої титрування слабкої кислоти сильним лугом

1. Точка еквівалентності лежить у лужній області.
2. Крива несиметрична – гілка у кислій області, що відповідає буферному розчину, має пологий характер, pH змінюється поступово в міру додатка в розчин титранту-лугу, гілка у лужній області відповідає зміні концентрації сильного лугу.
3. Стрибок титрування значно менше в порівнянні зі стрибком титрування сильної кислоти такої ж концентрації. У випадку 0,1 н. оцтової кислоти він складає 2 одиниці pH (у випадку титрування 0,1 н. соляної кислоти стрибок складає 6 одиниць).

Таким чином, а) чим слабкіша кислота, тим при більш високих значеннях pH лежить початок кривої і точка еквівалентності; б) чим слабкіша кислота, тим менший за величиною стрибок титрування; в) у дуже слабких кислот ($К_д=10^{-8}$) стрибок титрування відсутній. Якщо на кривій титрування відсутній стрибок, то титрувати безпосередньо такі кислоти неможна.

Чим слабший луг, тим менший стрибок pH на кривій титрування і тим більш обмежений вибір індикаторів. Дуже слабкі луги з $К_д <10^{-7}$, так само як і дуже слабкі кислоти не можна точно відтитрувати через відсутність стрибка pH.

Іноді вдається значно збільшити силу слабкої кислоти, для цього додають у розчин яку-небудь речовину, що утворить з нею комплексну кислоту. Наприклад, борна кислота H_3BO_3, що є однією із слабкіших неорганічних кислот ($К_д=5{,}8\cdot10^{-10}$), не може бути безпосередньо відтитрована лугом з жодним індикатором. При двох найбільш придатних за величиною pH індикаторах: – тімолфталеїні і фенолфталеїні – індикаторна помилка становить, відповідно, 15 і 37%. Якщо ж до розчину борної кислоти попередньо додати манінит, глюкозу чи гліцерин, що утворюють з нею більш сильні іонізовані комплексні кислоти, то її можна досить точно відтитрувати з фенолфталеїном.

Крива титрування слабкої основи сильною кислотою

1 етап. У розчині присутня тільки слабка основа й pH розчину визначається її концентрацією та константою дисоціації:

$$pH = 14 - lg\sqrt{K_д c_o} = 14 - 0{,}5(pK_д - lgc_o)$$

де c_o – концентрація розчину слабкої основи, моль/л.

2 етап. *Процес титрування*. Відбувається поступова нейтралізація слабкої основи кислотою:

$$HAn + MeOH = MeAn + H_2O$$

У результаті утворюється буферна суміш, що складається зі слабкої основи, надлишок якої присутній у системі до точки еквівалентності, і солі цієї основи, pH обчислюється за рівнянням для основного буферного розчину:

$$pH = 14 - pK_д + lg\frac{c_{MeAn}}{c_{MeOH}} = 14 - pK_д + lg\left(\frac{c(HAn)\cdot V(HAn)}{c(MeOH)\cdot V(MeOH) - c(HAn)\cdot V(HAn)}\right)$$

де c_{MeAn} – концентрація солі слабкої основи, c_{MeOH} – залишкова концентрація слабкої основи, $V(MeOH)$ – об'єм проби основи, узятий для титрування, $c(MeOH)$ – концентрація розчину основи, $V(HAn)$ – об'єм розчину кислоти, доданий у процесі титрування.

3 етап. *Точка еквівалентності*. На нейтралізацію основи витрачено еквівалентний об'єм кислоти. У системі перебуває тільки сіль, що гідролізується за катіоном, pH у точці еквівалентності буде меншим за 7 та обчислюється за рівнянням:

$$pH = -lg[H^+] = -lg\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_д}\cdot c_{MeAn}}$$

Концентрація солі в точці еквівалентності: $c_{MeAn} = \frac{c(MeOH)\cdot V(MeOH)}{V(HAn) + V(MeOH)}$

4 етап. Після точки еквівалентності pH визначається тільки кількістю доданої кислоти:

$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{c(HAn)\cdot V(HAn) - c(MeOH)\cdot V(MeOH)}{V(MeOH) + V(HAn)}\right)$$

Приклад розв'язання

Побудувати криву титрування 10 мл 0,1 н розчину NH_4OH 0,1 н розчином HCl. $K_д(NH_4OH) = 1{,}77\cdot 10^{-5}$ моль/л

Розв'язок:

Для побудови кривої титрування необхідно обчислити [H^+] та pH розчину, титрованої суміші, через 1, 3, 5, 7, 9, 11, 15, 18, 20 мл титранту.

Обчислити обсяг HCl, необхідний для досягнення точки еквівалентності, $V_{екв}$. У точці еквівалентності ми знаємо з реакції

$$HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O$$

$$\text{що } n\left(\frac{1}{z}A\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right) \Rightarrow n(NH_4OH) = n(HCl) \Rightarrow$$

$$c(NH_4OH)\cdot V(NH_4OH) = c(HCl)\cdot V(HCl) \Rightarrow$$

$$\text{V екв} = V(HCl) = \frac{c(NH_4OH)\cdot V(NH_4OH)}{c(HCl)} = \frac{0{,}1\cdot 10}{0{,}1} = 10 \text{ мл}$$

Точка еквівалентності відповідає об'єму титранту 10 мл.

1) *До початку титрування* у розчині присутня тільки основа та pH розчину визначається його концентрацією:

$$pH = 14 - 0{,}5(pK_д - lgc_{NH_4OH}) = 11{,}22$$

2) *До точки еквівалентності*:

$$pH = 14 - pK_д + lg\left(\frac{c(HCl)\cdot V(HCl)}{c(NH_4OH)\cdot V(NH_4OH) - c(HCl)\cdot V(HCl)}\right)$$

Після додавання 1 мл HCl

$$pH = 14 - 4{,}75 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 1\ \text{мл}}{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 10\ \text{мл} - 0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 1\ \text{мл}}\right) = 10{,}20$$

Після додавання 3 мл HCl

$$pH = 14 - 4{,}75 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 3\ \text{мл}}{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 10\ \text{мл} - 0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 3\ \text{мл}}\right) = 9{,}62$$

Після додавання 5 мл HCl

$$pH = 14 - 4{,}75 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 5\ \text{мл}}{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 10\ \text{мл} - 0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 5\ \text{мл}}\right) = 9{,}2\,5$$

Після додавання 7 мл HCl

$$pH = 14 - 4{,}75 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 7\ \text{мл}}{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 10\ \text{мл} - 0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 7\ \text{мл}}\right) = 8{,}88$$

Після додавання 9 мл HCl

$$pH = 14 - 4{,}75 + lg\left(\frac{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 9\ \text{мл}}{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 10\ \text{мл} - 0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 9\ \text{мл}}\right) = 8{,}30$$

3) *У точці еквівалентності* (після додавання 10 мл HCl) у системі перебуває тільки сіль, що гідролізується за катіоном.

$$NH_4{}^+ + H_2O = NH_4OH + H^+$$

$$pH = -lg\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_\text{д}} \cdot c_{NH_4Cl}} = -lg\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_\text{д}} \cdot \frac{c(NH_4OH) \cdot V(NH_4OH)}{V(HCl) + V(NH_4OH)}} =$$

$$= -lg\sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}77 \cdot 10^{-5}} \cdot 0{,}05} = -lg(5{,}31 \cdot 10^{-6}) = 5{,}27$$

4) Для об’ємів HCl, більших за точку еквівалентності, pH визначається концентрацією надлишку H^+.

За точкою еквівалентності:

$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{c(HCl) \cdot V(HCl) - c(NH_4OH) \cdot V(NH_4OH)}{V(HCl) + V(NH_4OH)}\right)$$

Після додавання 11 мл HCl

$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 11\ \text{мл} - 0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 10\ \text{мл}}{11\ \text{мл} + 10\ \text{мл}}\right) = 2{,}32$$

Після додавання 15 мл HCl

$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 15\ \text{мл} - 0{,}1\ ^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 10\ \text{мл}}{15\ \text{мл} + 10\ \text{мл}}\right) = 1{,}70$$

Після додавання 18 мл HCl

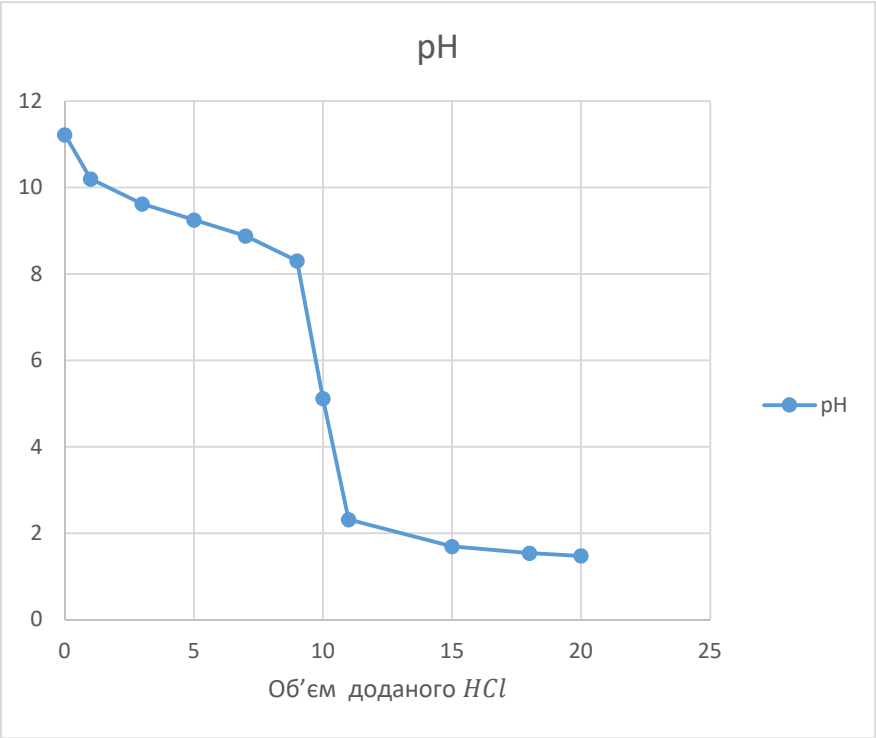
$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 18\text{ мл} - 0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 10\text{ мл}}{18\text{ мл} + 10\text{ мл}}\right) = 1{,}54$$

Після додавання 20 мл HCl

$$pH = -lg[H^+] = -lg\left(\frac{0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 20\text{ мл} - 0{,}1\,^{\text{моль}}/_{\text{л}} \cdot 10\text{ мл}}{20\text{ мл} + 10\text{ мл}}\right) = 1{,}48$$

Крива титрування слабкої основи кислотою, наприклад, розчину амоніаку або його органічного похідного – аміну, буде дзеркальним відображенням кривої титрування слабкої одноосновної кислоти. Точка еквівалентності при цьому опиниться в кислій області. Для її визначення необхідний індикатор, що змінює забарвлення в наведеному прикладі в ділянці значень pH = 4-6, наприклад, метиловий оранжевий.

HCl мл	Система	Формула	pH
0	0,1 н. розчин NH_4OH	$pH = 14 - 0{,}5(pK_{\text{д}} - lgc_{NH_4OH})$	11,22
1	Титрування амоній гідроксиду	$HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O$ $pH = 14 + lg\left(\frac{c(NH_4OH) \cdot V(NH_4OH) - c(HCl) \cdot V(HCl)}{V(NH_4OH) + V(HCl)}\right)$	10,20
3			9,62
5			9,25
7			8,88
9			8,30
10	Точка еквівалентності	у системі знаходиться тільки сіль, що гідролізується за катіоном. $NH_4^+ + H_2O = NH_4OH + H^+$ $pH = -lg\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{д}}} \cdot \frac{c(NH_4OH) \cdot V(NH_4OH)}{V(HCl) + V(NH_4OH)}}$	5,27
11	Надлишок кислоти	$pH = -lg\left(\frac{c(HCl) \cdot V(HCl) - c(NH_4OH) \cdot V(NH_4OH)}{V(HCl) + V(NH_4OH)}\right)$	2,32
15			1,70
18			1,54
20			1,48



Крива титрування слабкої основи сильною кислотою

Характерні риси кривої титрування слабкої основи сильною кислотою

1. Точка еквівалентності не співпадає з точкою нейтральності і лежить при pH<7.
2. Крива несиметрична – гілка в лужній області відповідає буферному розчину (NH_3-NH_4^+) і має пологий характер, pH змінюється послідовно по мірі додавання кислоти в розчин, гілки в кислому середовищі відповідають зміні концентрації сильної кислоти.

Чим слабше основа, тим при більш низьких значеннях pH лежить початок кривої титрування і точка еквівалентності зрушується в область кислотного середовища. Чим слабше основа, тим менше стрибок титрування; у дуже слабких основ він відсутній, і титрувати такі основи безпосередньо не можна.

Титрування слабких кислот слабкими основами (наприклад, оцтову кислоту розчином аміаку) у практиці зустрічається рідко, тому що в цьому випадку pH розчину змінюється дуже повільно й поблизу точки еквівалентності не спостерігається скільки-небудь помітного стрибка pH, точка еквівалентності лежить в області, близької до pH 7 (її положення залежить від співвідношення сили кислоти та основи).

При титруванні за методом кислотно-лужного титрування необхідно, щоб одна з реагуючих речовин повинна бути сильним електролітом. Тому незалежно від того, що титрують, сильні чи слабкі кислоти й основи, завжди як робочі розчини вживають розчини сильних основ або сильних кислот.

Крива титрування слабкої багатоосновної кислоти

Основна відмінність у розрахунках кривої титрування одно- та багатоосновних кислот пов'язана зі стадійною (ступінчастою) дисоціацією багатоосновних кислот і, як наслідок, з можливим існуванням двох та більше стрибків титрування відповідно до числа стадій (ступенів) дисоціації.

Можливість титрування кислоти із заданою точністю за першою точкою еквівалентності залежить від співвідношення ступеневих констант дисоціації кислоти.

Титрування кислоти складу H_2An за першою стадією із похибкою не більш як 1 %, що означить взаємодія кислоти з лугом за першою стадією має відбутися не менш як на 99 %, а за другою – не більш як на 1 %. Така ситуація можлива, якщо друга константа дисоціації буде на 4 порядки меншою, ніж перша. Якщо відмінність у константах дисоціації становитиме 6 або більше порядків, то похибка визначення може бути знижена до 0,1 %.

Ділянки кривої титрування багатоосновної кислоти розраховують за тими самими формулами, що й для одноосновної кислоти.

1 етап. У розчині присутня тільки слабка кислота, pH розчину визначається її концентрацією та першою константою дисоціації:

$$pH = -lg\sqrt{K_{д_1} c_к} = 0{,}5(pK_{д_1} - lgc_к)$$

де $c_к$- концентрація розчину кислоти, моль/л.

2 етап. *Процес титрування*. Відбувається поступова нейтралізація кислоти лугом за першою стадією:

$$H_3An + MeOH = MeH_2An + H_2O$$

В результаті утворюється буферна суміш, що складається зі слабкої кислоти, надлишок якої присутній у системі до точки еквівалентності, та кислої солі цієї кислоти, pH обчислюється за рівнянням для кислотного буферного розчину:

$$pH = pK_{д_1} + lg\frac{c_{MeH_2An}}{c_{H_3An}}$$

де c_{MeH_2An} – концентрація кислої солі слабкої кислоти, c_{H_3An} – залишкова концентрація слабкої кислоти, $V(HAn)$ – об'єм проби кислоти, взятий для титрування, $c(MeOH)$ – концентрація розчину лугу, $V(MeOH)$ – об'єм розчину лугу, доданий у процесі титрування.

3 етап. *Перша точка еквівалентності.* На нейтралізацію кислоти витрачено еквівалентний об'єм лугу. В системі перебуває тільки кисла сіль MeH_2An, pH обчислюється за рівнянням:

$$pH = 0{,}5(pK_{д_1} + pK_{д_2})$$

4 етап. Аналогічний другому етапу. Відбувається нейтралізація кислоти лугом за другою стадією:

$$MeH_2An + MeOH = Me_2HAn + H_2O$$

В результаті утворюється буферна суміш, що складається з двох кислих солей. Кисліша сіль відіграватиме роль кислоти, менш кисла – роль солі, pH обчислюється за рівнянням для кислотного буферного розчину:

$$pH = pK_{д_1} + lg\frac{c_{Me_2HAn}}{c_{MeH_2An}}$$

5 етап. *Друга точка еквівалентності.* На нейтралізацію кислоти витрачено еквівалентний об'єм лугу. В системі перебуває тільки кисла сіль складу MeHx-2An, pH обчислюється за рівнянням:

$$pH = 0{,}5(pK_{д_2} + pK_{д_3})$$

6 етап. Нейтралізація кислоти за третьою стадією:

$$Me_2HAn + MeOH = Me_3An + H_2O$$

У результаті утворюється буферна суміш, що складається з кислої та основної солей. Кисла сіль відіграватиме роль кислоти, середня – роль солі, pH обчислюється за рівнянням для кислого буферного розчину:

$$pH = pK_{д_1} + lg\frac{c_{Me_3An}}{c_{MeH_2An}}$$

7 етап. *Третя точка еквівалентності*. На нейтралізацію кислоти витрачено еквівалентний об'єм лугу . У системі перебуває тільки середня сіль складу Me_3An, pH обчислюється за рівнянням для солі, що гідролізується за аніоном:

$$pH = 14 + lg[OH^-] = 14 + lg\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_д}\cdot c_{Me_3An}} = 7 + 0{,}5(pK_{д_2} + lgc_{Me_3An})$$

8 етап. Після точки еквівалентності pH визначається тільки кількістю доданого лугу:

$$pH = 14 + lg[OH^-] = 14 + lg\left(\frac{c(MeOH)\cdot V(MeOH) - c(HAn)\cdot V(HAn)}{V(MeOH) + V(HAn)}\right)$$

Приклад розв'язання

Побудувати криву титрування 10 мл 0,1 н розчину фосфорної кислоти H_3PO_4 0,1 н розчином $NaOH$.

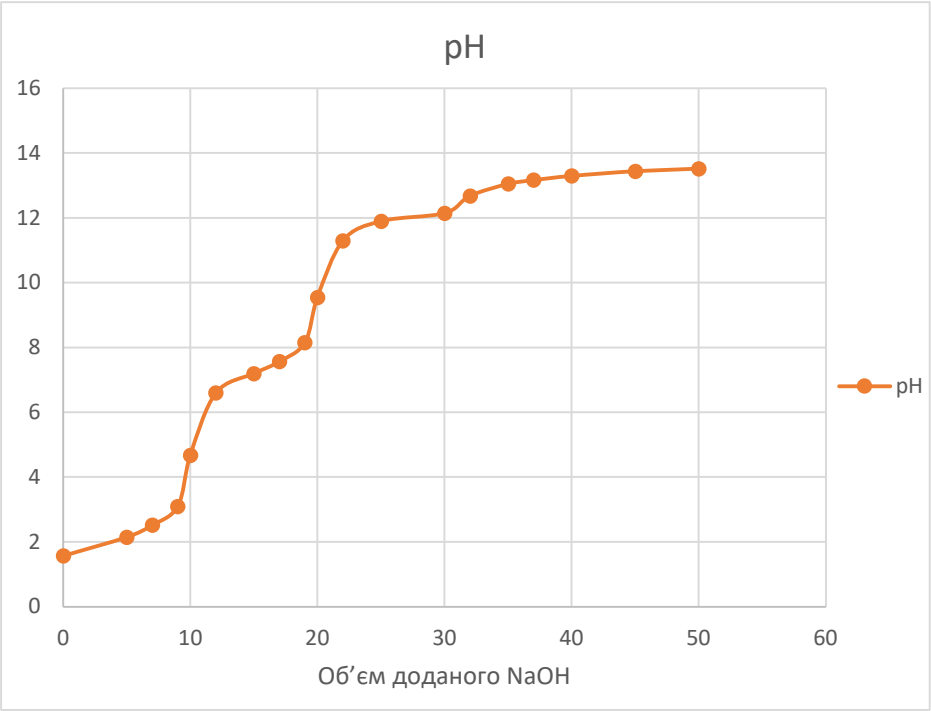
$K_{д_1}(H_3PO_4) = 7{,}11\cdot 10^{-3}$ моль/л

$K_{д_2}(H_3PO_4) = 6{,}34\cdot 10^{-8}$ моль/л

$K_{д_3}(H_3PO_4) = 1{,}26\cdot 10^{-12}$ моль/л

$NaOH$ мл	Система	Формула	pH
0	0,1 н. розчин H_3PO_4	$pH = 0{,}5(pK_{д_1} - lgc_{H_3PO_4})$	1,57
5	Перший етап титрування	Утворення буферного розчину H_3PO_4+NaH_2PO_4 $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$ $pH = 2{,}15 + lg\frac{c(NaOH)\cdot V(NaOH)}{c(H_3PO_4)\cdot V(H_3PO_4) - c(NaOH)\cdot V(NaOH)}$	2,15
7			2,52
9			3,10
10	Перша точка еквівалентності $V_{екв1}$ = 10 мл, V_Σ = 20 мл	Гідроліз солі NaH_2PO_4 $H_2PO_4^- + H_2O = H_3PO_4 + OH^-$ $pH = 0{,}5(pK_{д_1} + pK_{д_2})$	4,68
12	Другий етап титрування	Утворення буферного розчину NaH_2PO_4+Na_2HPO_4 $NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O$ $pH = 7{,}2 + lg\frac{c(NaOH)(V(NaOH) - V_{екв1})}{c(H_3PO_4)\cdot V(H_3PO_4) - c(NaOH)(V(NaOH) - V_{екв1})}$	6,60
15			7,20
17			7,57
19			8,15
20	Друга точка еквівалентності $V_{екв2}$ = 20 мл, V_Σ = 30 мл	Гідроліз солі Na_2HPO_4 $HPO_4^{2-} + H_2O = H_2PO_4^- + OH^-$ $pH = 0{,}5(pK_{д_2} + pK_{д_3})$	9,55
22	Третій етап титрування	Утворення буферного розчину Na_2HPO_4+Na_3PO_4 $Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O$ $pH = 11{,}9 + lg\frac{c(NaOH)(V(NaOH) - V_{екв2})}{c(H_3PO_4)\cdot V(H_3PO_4) - c(NaOH)(V(NaOH) - V_{екв2})}$	11,3
25			11,9
30	Третя точка еквівалентності $V_{екв3}$ = 30 мл, V_Σ = 40 мл	Гідроліз солі Na_3PO_4 $PO_4^{3-} + H_2O = HPO_4^{2-} + OH^-$ $pH = 7 + 0{,}5(pK_{д_3} + lgc_{Me_3An})$	12,15
32	Надлишок лугу	$pH = 14 + lg\frac{c(NaOH)(V(NaOH) - V_{екв3})}{V(H_3PO_4) + V(NaOH)}$	12,68
35			13,05
37			13,17
40			13,30
45			13,44
50			13,52

Слід зазначити, що внаслідок малої константи дисоціації кислоти за третім ступенем на кривій титрування фосфорної кислоти можна виділити тільки 2 стрибки значень pH, що відповідають двом еквівалентним точкам. Першу (pH ~ 4,7) зручно визначати за допомогою індикатора бромкрезолового зеленого за переходом забарвлення з жовтого в блакитне, другу еквівалентну точку за pH ~ 9,6 можна визначити з тимоловим синім.



Крива титрування слабкої багатоосновної кислоти

Крива титрування розчину солі слабкого електроліту

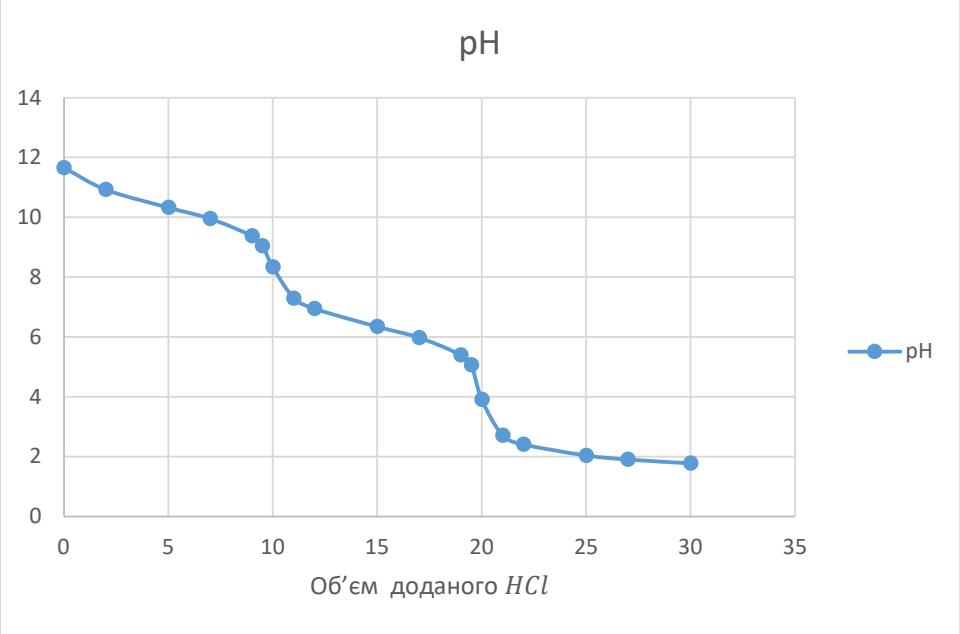
Розглянемо як приклад криву титрування розчину соди. Оскільки іони слабкої вугільної кислоти зв'язують катіони H^+, карбонатні розчини можна титрувати кислотами. Нейтралізація протікає у дві стадії, відповідно, на кривій титрування виділяють дві еквівалентні точки. Результати розрахунку титрування аліквоти об'ємом 10 мл 0,1 н. розчину натрій карбонату 0,1 н. хлоридною кислотою наведено нижче.

Приклад розв'язання

Побудувати криву титрування 10 мл 0,1 н розчину натрій карбонату 0,1 н. розчином HCl.

HCl мл	Система	Формула	pH
0	Гідроліз Na_2CO_3	$pH = 14 + lg\sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot c_{Na_3CO_3}}{K_{д_2}(H_2CO_3)}} = 7 + 0{,}5(lgc_{Na_3CO_3} + pK_{д_2}(H_2CO_3))$	11,66
2	Перший етап титрування	Утворення буферного розчину $H_2CO_3 + NaHCO_3$ $Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + H_2O$ $pH = pK_{д_2} + lg\frac{c(Na_2CO_3)}{c(NaHCO_3)} =$ $= pK_{д_2} + lg\left(\frac{c(Na_2CO_3) \cdot V(Na_2CO_3) - c(HCl) \cdot V(HCl)}{c(HCl) \cdot V(HCl)}\right)$	10,93
5			10,33
7			9,96
9			9,38
9,5			9,05

10	Перша точка еквівалентності $V_{екв1}$ = 10 мл, V_Σ = 20 мл	Гідроліз $NaHCO_3$ $pH = 0{,}5(pK_{д_1} + pK_{д_2})$	8,34
11	Другий етап титрування	Утворення буферного розчину $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ $NaHCO_3 + HCl = H_2CO_3 + H_2O$ $pH = pK_{д_1} + lg\frac{c(NaHCO_3)}{c(H_2CO_3)} =$ $= pK_{д_1} + lg\left(\frac{c(Na_2CO_3)\cdot V(Na_2CO_3) - c(HCl)(V(HCl) - V_{екв1})}{c(HCl)(V(HCl) - V_{екв1})}\right)$	7,30
12			6,95
15			6,35
17			5,98
19			5,40
19,5			5,07
20	Друга точка еквівалентності $V_{екв2}$ = 20 мл, V_Σ = 30 мл	Розчин H_2CO_3 $pH = 0{,}5(pK_{д_1} + lgc(H_2CO_3)) =$ $= 0{,}5(pK_{д_1} + lg\left(\frac{c(Na_2CO_3)\cdot V(Na_2CO_3)}{V_\Sigma}\right)$	3,91
21	Надлишок кислоти	$pH = -lg\left(\frac{c(HCl)(V(HCl) - V_{екв2})}{V(HCl) + V(Na_2CO_3)}\right)$	2,71
22			2,41
25			2,04
27			1,91
30			1,78



Крива титрування розчину солі слабкого електроліту

На кривій титрування виділяються дві еквівалентні точки. Стрибки pH у них невеликі, менше 2 одиниць. Першу точку еквівалентності можна визначити за знебарвленням фенолфталеїну за pH 8,3, другу – за переходом забарвлення метилового помаранчевого з жовтого на червоне в ділянці pH близько 3,7.

Завдання для самоконтролю

1. Побудувати криву титрування 15 см^3 0,3М HF – титрант 0,2М NaOH для крапок 0, 50, 90, 99, 99,9 100, 100,1, 101, 105, 110 % доданого розчину. Обґрунтуйте вибір індикатора.
2. Побудувати криву титрування 25 мл 0,01М KOH – титрант 0,005М HNO_3 для крапок 0, 50, 90, 99, 99,9 100, 100,1, 101, 105, 110 % доданого розчину. Обґрунтуйте вибір індикатора.
3. Побудувати криву титрування 10 мл 0,1 н розчину лимонної кислоти $C_6H_8O_7$ 0,1 н розчином $NaOH$. $K_{д_1}(C_6H_8O_7) = 7{,}45 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $K_{д_2}(C_6H_8O_7) = 1{,}73 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $K_{д_3}(C_6H_8O_7) = 4{,}02 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Обґрунтуйте вибір індикатора.
4. Побудувати криву титрування 50 мл 0,05 М слабкої кислоти H_2A з $pK_{a1} = 3$ та $pK_{a2} = 4$, використовуючи 0,1 М NaOH як титрант (pK_{a2} потрапляє в буферний діапазон pK_{a1}).
5. На малюнку наведено криву титрування слабкої кислоти сильною основою, доведіть відповідними розрахунками титрування якої кислоти 0,2 н розчином $NaOH$ відбувається (концентрація кислоти 0,2 н). Перелік кислот та їх константи дисоціації наведено.

1) Ізовалеріанова $C_5H_{10}O_2$
$K_д(C_5H_{10}O_2) = 1{,}73 \cdot 10^{-5}$ моль/л

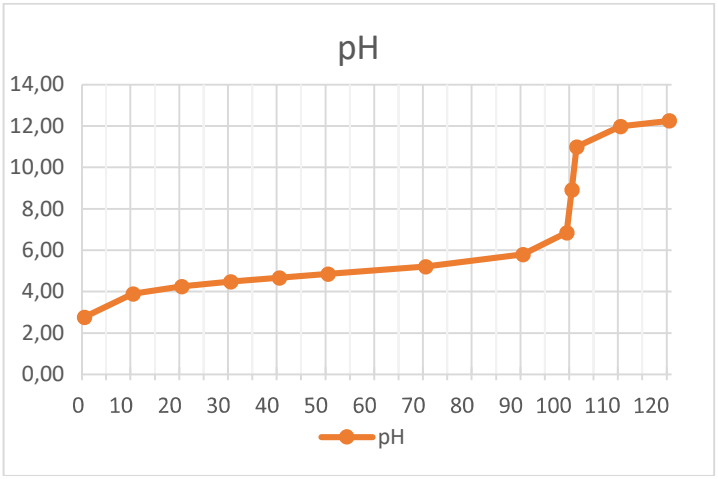
2) транс-Корична $C_9H_8O_2$
$K_д(C_9H_8O_2) = 1{,}73 \cdot 10^{-5}$ моль/л

3) Ізомасляна $C_4H_8O_2$
$K_д(C_4H_8O_2) = 7{,}45 \cdot 10^{-4}$ моль/л

4) Фенілоцтова $C_8H_8O_2$
$K_д(C_8H_8O_2) = 4{,}87 \cdot 10^{-5}$ моль/л

5) Фтороцтова $C_2H_3O_2F$
$K_д(C_2H_3O_2F) = 2{,}61 \cdot 10^{-3}$ моль/л

6) Бензойна $C_7H_6O_2$
$K_д(C_7H_6O_2) = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль/л



Список використаної літератури

1. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: Навчальний посібник / Т.А. Пальчевська, А.П. Строкань, Г.В. Тарасенко та ін. – К.: КНУТД, 2013. – 237 с.
2. Аналітична хімія». Частина 2. Кількісний хімічний аналіз: Навчальний посібник / Базель Я.Р., Шкумбатюк Р.С., Воронич О.Г., Сухарева О.Ю., Мага І.М. –Ужгород: в-во ПП «Штеф», 2012. – ч. 2. – 87 с.
3. Основи титриметричного аналізу: Метод. вказ. для студентів 1-го курсу / уклад. Г.О. Сирова, Т.С. Тішакова, С.В. Андрєєва, В.О. Макаров, В.М. Петюніна, Є.Р. Грабовецька, Л.Г. Шаповал, С.А. Наконечна, О.Л. Левашова, С.М. Козуб, Р.О. Бачинський, Л.В. Лук'янова, О.В. Савельєва, Н.В. Копотєва, Н.М. Чаленко. – Харків: ХНМУ, 2014. – 32 с.

Навчально-методичне видання

Твердохліб Наталія Михайлівна

КРИВІ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Методичні вказівки
для самостійної підготовки з освітнього компоненту
«Медична та аналітична хімія»,
для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
галузі знань 22 «Охорона здоров'я»
224 Технології медичної діагностики та лікування

За редакцією автора