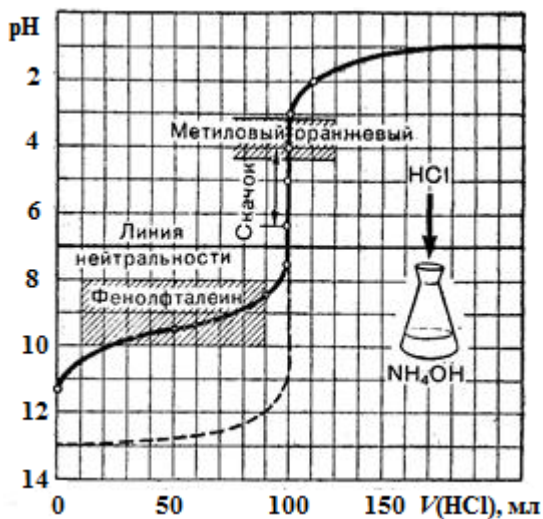


АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к выполнению расчетно-графических заданий для студентов очной формы обучения направления 18.03.01 – Химическая технология



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В. Г. Шухова
Кафедра теоретической и прикладной химии

Утверждено
научно-методическим советом
университета

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к выполнению расчетно-графических
заданий для студентов очной формы обучения направления
18.03.01 – Химическая технология

Белгород
2017

УДК 543 (07)

ББК 24.4я7

А64

Составители: канд. техн. наук, доц. В. А. Полуэктова
канд. хим. наук, доц. Н. В. Дробницкая

Рецензент д-р техн. наук, проф. Г. И. Тарасова

А64 Аналитическая химия и физико-химические методы анализа:
методические указания к выполнению расчетно-графических
заданий для студентов очной формы обучения направления
18.03.01 – Химическая технология / сост.: В. А. Полуэктова,
Н. В. Дробницкая. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. – 26 с.

В методических указаниях представлены основные теоретические сведения, необходимые для выполнения расчетно-графического задания, варианты заданий и примеры расчетов, список литературы, рекомендованной для самостоятельной работы студента.

Методические указания предназначены для студентов очной формы обучения направления 18.03.01 – Химическая технология.

Издание публикуется в авторской редакции.

УДК 543 (07)

ББК 24.4я7

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2017

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с учебным планом выдается расчетно-графическое задание «Расчет и построение кривой титрования в методе нейтрализации».

Целью выполнения расчетно-графического задания является закрепление теоретического материала, развитие навыков самостоятельной работы с учебной и справочной литературой, навыков самостоятельного ведения расчетов. Кроме того задания выдаются с целью организации самостоятельной работы студентов и контроля за их выполнением со стороны преподавателя. Оценка результатов самостоятельной работы осуществляется как единство двух форм: самоконтроль и контроль со стороны преподавателя.

Задачей выполняемого по дисциплине РГЗ является получение навыков вычисления по соответствующим формулам для расчета рН растворов различного состава – сильных и слабых кислот и оснований, гидролизующихся солей и буферных растворов, а также и построение кривых кислотно-основного титрования разных типов.

Вариант расчетно-графического задания выдается студенту индивидуально по первым буквам имени и фамилии. Студенты должны рассчитать значения рН в различные моменты титрования с учетом состава титруемого раствора, построить кривую титрования, правильно подобрать индикатор для фиксирования точки эквивалентности, установить тип ошибки титрования и защитить работу.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)

Метод нейтрализации основан на взаимодействии кислот с основаниями или, иначе говоря, на соединении протонов с гидроксильными ионами:



Метод позволяет определять кислоты, гидроксиды, соли, гидролизующиеся по катиону (аниону), и другие вещества, реагирующие в стехиометрических соотношениях с кислотами и гидроксидами, а также различные смеси.

Для определения в растворах концентрации оснований и солей, дающих при протолитической реакции, используют титрованные растворы кислот. Этот метод называют *ацидиметрией* (от лат. *acidum* – кислота). Концентрацию кислот или гидролитически кислых солей определяют с помощью титрованных растворов сильных оснований. Такие определения относятся к *алкалиметрии* (от лат. *alkali* – щелочь).

Титранты – HCl , H_2SO_4 , NaOH , KOH . Эти вещества не соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому их концентрацию определяют по первичным стандартам. В качестве первичных стандартов выступают: бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сами титранты это вторичные стандарты.

Поскольку реакция нейтрализации не сопровождается каким-либо внешним эффектом, например изменением окраски раствора, точку эквивалентности определяют по изменению окраски индикатора. Неправильный выбор индикатора может сильно исказить результаты анализа.

Процесс нейтрализации можно представить графически в виде кривой титрования.

Кривые кислотно-основного титрования

В процессе титрования растворов кислот или оснований pH титруемого раствора непрерывно изменяется в зависимости от объема прибавленного титранта. Каждый процесс нейтрализации кислоты основанием (или наоборот) можно представить графически в виде кривой титрования, если на оси абсцисс откладывать содержание (массовые доли в процентах) или объем в миллилитрах прибавленного стандарт-

ного раствора кислоты или щелочи, а на оси ординат – соответствующие значения рН раствора, рассчитанные в различные моменты титрования.

Типы кривых кислотно-основного титрования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Типы кривых титрования

Тип кривой титрования	Определяемое вещество	Титрант
1	Сильная кислота	Сильное основание
2	Сильное основание	Сильная кислота
3	Слабая кислота	Сильное основание
4	Сильное основание	Слабая кислота
5	Слабое основание	Сильная кислота
6	Сильная кислота	Слабое основание
7	Слабая кислота	Слабое основание
8	Слабое основание	Слабая кислота

Кривые титрования дают возможность проследить изменение рН раствора в различные моменты титрования, установить конец титрования и сделать правильный выбор индикатора для нахождения точки эквивалентности, что является самым важным в методе нейтрализации.

По мере титрования растворов кислоты или основания соответствующим титрантом происходит изменение среды из кислой в щелочную, или, соответственно, из щелочной в кислую. Если в начале титрования рН раствора изменяется медленно, то вблизи точки эквивалентности происходит более или менее резкое изменение рН и наблюдается *скачок титрования*. В случае титрования слабой кислоты слабым основанием этот скачок не имеет ярко выраженного характера.

Скачок титрования соответствует объему прибавленного титранта вблизи точки эквивалентности (например, если титруют 100 мл одноосновной кислоты раствором щелочи той же концентрации, то скачок титрования начинается при 99,9 мл и заканчивается при 100,1 мл прибавленного титранта).

По величине скачка титрования судят о возможности выполнения данного титрования. Если скачок на кривой титрования мал или вооб-

ще вырожден в точку перегиба, то титрование выбранного вещества данным титрантом невозможно. Обычно в качестве титрантов используют сильные электролиты – растворы сильных кислот и щелочей.

Вид кривых титрования определяется характером титруемого вещества и используемого титранта. На рис. 1 представлены виды кривых титрования различных кислот щелочью.

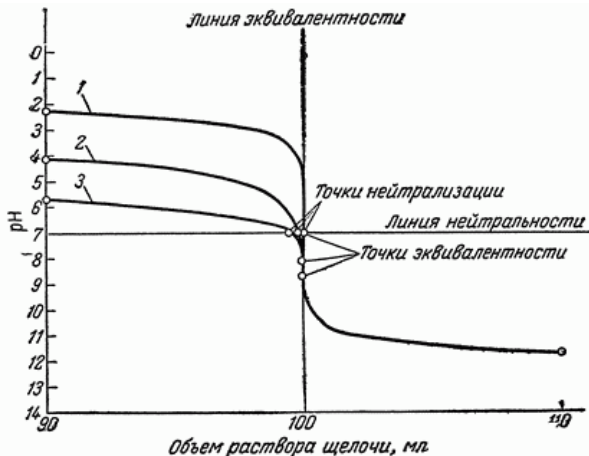


Рис. 1. Виды кривых нейтрализации растворов кислот, различающихся значениями рК:
1 – HCl; 2 – CH₃COOH; 3 – кислоты слабее CH₃COOH

Предположим, что для титрования взято 100 мл 0,1 н раствора HCl, который титруется 0,1 н раствором NaOH. В процессе титрования происходит снижение концентрации раствора HCl из-за непрерывной нейтрализации кислоты. Скачок титрования начинается при добавлении 99,9 мл титранта и заканчивается при 100,1 мл прибавленного титранта. В точке "100" наступает полная нейтрализация кислоты. Так как соль сильного основания и сильной кислоты не способна к гидролизу, величина pH этой точки (точки эквивалентности) равна семи. При дальнейшем титровании в растворе накапливается избыток щелочи.

Значения pH раствора, соответствующие различным моментам титрования, вычисляют по формулам, выражающим значения концентраций водородных ионов (pH титруемого раствора) в воде, водных растворах кислот, оснований, буферных смесей и гидролизующихся солей в зависимости от состава раствора при титровании в разные его моменты.

Расчет pH в растворах различных электролитов

Сильные кислоты. В водных растворах сильных кислот протолитическое равновесие полностью смещено вправо, и поэтому концентрация ионов водорода в растворах сильных кислот равна концентрации кислоты, а концентрация аниона не зависит от кислотности раствора.

$$[\text{H}^+] = C_{\text{к-ты}};$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}} = \text{p}C_{\text{к-ты}}.$$

Сильные основания. Так как они диссоциированы также практически нацело, в растворах сильных оснований концентрация OH^- ионов равна концентрации соответствующего гидроксида:

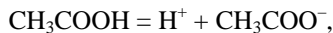
$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}},$$

$$\text{pOH} = \text{p}C_{\text{осн}},$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}C_{\text{осн}}.$$

Слабые кислоты. В водном растворе слабые кислоты диссоциированы лишь частично. Например, в водном растворе уксусной кислоты существует равновесие:



$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

В соответствии с уравнением диссоциации $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ равна $[\text{H}^+]$. Равновесную концентрацию слабой кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ можно приближенно считать равной общей концентрации (обозначаемой $C_{\text{к-ты}}$) и тогда выражение для константы диссоциации слабой кислоты приобретает следующий вид:

$$K_{\text{к-ты}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{к-ты}}},$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{к-ты}}},$$

$$-\lg [H^+] = -\frac{1}{2} \lg(K_{K-ТМ} + C_{K-ТМ}),$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{K-ТМ} + pC_{K-ТМ}).$$

Слабые основания. Равновесия в растворах слабых электролитов рассчитываются аналогично. Например, в растворе NH_4OH существует равновесие:



$$K_{осн} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]},$$

$$K_{осн} = \frac{[OH^-]^2}{C_{осн}},$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{осн} \cdot C_{осн}},$$

$$-\lg [OH^-] = -\frac{1}{2} \lg(K_{осн} + C_{осн}),$$

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_{осн} + pC_{осн}),$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_{осн} + pC_{осн}).$$

Кислотный буфер. Равновесие в растворе ацетатного буферного раствора (CH_3COOH и CH_3COONa) можно представить схемой:



Здесь основным поставщиком анионов является сильный электролит – ацетат натрия, так как слабая уксусная кислота образует при диссоциации незначительное количество CH_3COO^- , то

$$[CH_3COO^-] = C_{соли},$$

т.е. концентрация аниона в буферной смеси равна концентрации соли.

Но так как диссоциация слабой кислоты невелика и, к тому же подавляется присутствием одноименных ионов соли, то можно приравнять концентрацию недиссоциированных молекул слабой кислоты к ее

общей концентрации.

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{к-ты}}.$$

Вследствие этого для равновесия в ацетатном буфере имеем следующее выражение константы диссоциации:

$$K_{\text{к-ты}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C_{\text{соли}} \cdot [\text{H}^+]}{C_{\text{к-ты}}} \text{ или}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{к-ты}} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}},$$

т.к. $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, то

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{к-ты}} - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} = \text{p}K_{\text{к-ты}} - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}} \text{ или}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} - \text{p}C_{\text{соли}} + \text{p}C_{\text{к-ты}}.$$

Основной буфер. Например, в буферном растворе, состоящем из гидроксида аммония и хлорида аммония, имеем:



$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{C_{\text{соли}} \cdot [\text{OH}^-]}{C_{\text{осн}}} \text{ или}$$

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн}} \cdot \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$\text{pOH} = -\lg K_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} = \text{p}K_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}},$$

Для перехода от концентрации ионов $[\text{OH}^-]$ к pH используем выражение для ионного произведения воды:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{или} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

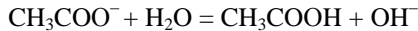
$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg C_{\text{осн}} - \lg C_{\text{соли}},$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{осн}}} \text{ или}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \text{p}C_{\text{соли}} - \text{p}C_{\text{осн}}$$

Здесь $K_{\text{осн}}$ (K_b) – константа основности, а $\text{p}K_{\text{осн}}$ – ее силовой показатель.

Гидролиз по аниону. Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами слабых кислот, гидролизуются по аниону.



Константа равновесия этого процесса выражается уравнением:

$$K = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \text{ или}$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]},$$

так как $[\text{H}_2\text{O}]$ в растворе постоянна, а произведение двух констант $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ – тоже величина постоянная, то получим новую величину – *константу гидролиза соли*:

$$K_{\text{гидр}} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Числовое значение $K_{\text{гидр}}$ можно найти на основе двух величин – ионного произведения воды и константы диссоциации уксусной кислоты:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w, \quad \text{откуда}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]},$$

$$K_{\text{гидр}} = K_W \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{или}$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_{\text{к-ты}}}.$$

Для получения формулы вычисления рН среды, образующейся в результате гидролиза солей слабых кислот и сильных оснований, проведем несложные преобразования:

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ – так как при гидролизе получают одинаковые концентрации этих ионов;

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$ – так как имеем соль – сильный электролит.

В результате получим:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_{\text{к-ты}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соли}}},$$

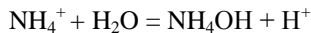
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_W \cdot \frac{C_{\text{соли}}}{K_{\text{к-ты}}}},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]},$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_W - \text{p}C_{\text{соли}} + \text{p}K_{\text{к-ты}}),$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{к-ты}} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}}.$$

Гидролиз по катиону. Соли, образованные катионами слабых оснований и анионами сильных кислот, гидролизуются по катиону.



Константа равновесия этого процесса выражается уравнением:

$$K = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{или}$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]},$$

$$K_{\text{гидр}} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^]}.$$

Числовое значение $K_{\text{гидр}}$ находим аналогично:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w, \quad \text{откуда} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]},$$

$$K_{\text{гидр}} = K_w \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} \quad \text{или}$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}},$$

так как $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{OH}^-]$, $[\text{NH}_4^+] = C_{\text{соли}}$,

$$\text{то получим: } K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{соли}}},$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w \cdot \frac{C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}}}},$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_w - \text{p}K_{\text{осн}} + \text{p}C_{\text{соли}}),$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

Полученные формулы для расчета pH различных электролитов сведены в табл. 2.

При расчетах необходимо учитывать разбавление титруемого раствора в процессе титрования, концентрация которого изменяется по следующим формулам:

– до точки эквивалентности (левая ветвь кривой):

$$C = \frac{(100 - V) \cdot N}{100 + V};$$

– в точке эквивалентности (соответствует объему прибавленного титранта 100 мл):

$$C = \frac{100 \cdot N}{200};$$

– после точки эквивалентности (правая ветвь кривой):

$$C = \frac{(V - 100) \cdot N}{100 + V},$$

где V – объем прибавленного титранта, мл; «100» – объем исходного раствора, мл; C – концентрация титруемого раствора в различные моменты титрования; N – исходная нормальная концентрация титранта.

Таблица 2

Формулы для расчета pH

Тип электролита	Расчетная формула
Сильная кислота	$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}} = \text{p}C_{\text{к-ты}}$
Сильная основание	$\text{pH} = 14 - \text{p}C_{\text{осн}}$
Слабая кислота	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{к-ты}} + \text{p}C_{\text{к-ты}})$
Слабое основание	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{осн}} + \text{p}C_{\text{осн}})$
Кислотный буфер	$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$
Основной буфер	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{осн}}}$
Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к-ты}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$
Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$

Правила выбора индикатора для титрования

1. Интервал перехода окраски ΔpH выбранного индикатора должен совпадать со скачком титрования (или входить в его область).
2. Показатель титрования индикатора pT должен приблизительно

соответствовать значению рН в точке эквивалентности.

Но даже при правильном выборе индикатора конечная точка титрования (изменение окраски индикатора) не всегда совпадает с точкой эквивалентности, т.е. допускается погрешность, называемая *индикаторной ошибкой титрования*. Индикаторная ошибка титрования должна быть незначительной.

Индикаторные ошибки титрования

Иногда индикаторную ошибку титрования называют просто ошибкой титрования, т.е. величина, найденная в конечной точке, за вычетом величины, отвечающей точке эквивалентности. Такое определение универсально и справедливо для всех титриметрических методов. Эти ошибки обусловлены тем, что титрование должно быть закончено при $\text{pH} = 7$, а практически при использовании индикаторов оно заканчивается либо в кислой, либо в щелочной средах.

– *H⁺-ошибка* – *водородная ошибка титрования* обусловлена недотитрованием сильной кислоты сильной щелочью ($\text{H}_{\text{нед}}^+$) или перетитрованием сильного основания сильной кислотой ($\text{H}_{\text{пер}}^+$). Эта ошибка обусловлена присутствием H^+ -ионов в конечной точке титрования.

– *ОН⁻-ошибка* – *гидроксильная ошибка* обусловлена недотитрованием сильного основания сильной кислотой (отрицательная ошибка) или перетитрованием сильной кислоты сильным основанием (положительная ошибка).

– *НАп-ошибка* – *кислотная ошибка*, вызываемая присутствием в титруемом растворе в конце титрования нейтральных молекул недотитрованной слабой кислоты.

– *КтОН-ошибка* – *щелочная ошибка*, вызываемая присутствием в титруемом растворе по окончании титрования нейтральных молекул недотитрованного слабого основания.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КРИВЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ С ВЫБОРОМ ИНДИКАТОРОВ

Работу над заданием следует проводить поэтапно. Для этого нужно после определения своего варианта задания (прил. 3) по исходным данным (табл. 3):

1) определить тип кривой титрования и выбрать титрант – сильный электролит;

2) привести уравнения реакций титрования и гидролиза образующейся соли;

3) провести расчет значений pH по формулам, выбор которых связать с составом титруемого раствора (объем титруемого раствора 100 мл, концентрация 0,1 моль/л);

4) составить таблицу значений рассчитанных значений pH, соответствующим следующим объемам V (мл) прибавленного титранта: 0; 10; 50; 90; 99; 99,9; 100; 100,1; 101; 110 мл;

5) построить кривую кислотно-основного титрования, указать $TЭ$ и значение pH в точке эквивалентности, скачок титрования, точку нейтрализации;

6) подобрать по прил. 2 или справочнику [3] два индикатора для данного титрования.

7) определить тип индикаторной ошибки.

Таблица 3

Варианты задания по кривым кислотно-основного титрования

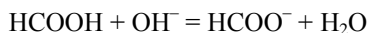
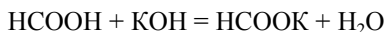
№ варианта	Титруемое соединение	Формула	pK
1	2	3	4
1	Бензойная кислота	C_6H_5-COOH	4,212
2	Изомасляная кислота	$CH_3-CH(CH_3)-COOH$	4,848
3	Масляная кислота	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	4,820
4	Миндальная кислота	$C_6H_5-CH(OH)-COOH$	3,411
5	Молочная кислота	$CH_3-CH(OH)-COOH$	3,860
6	Муравьиная кислота	$HCOOH$	3,752
7	Фенилуксусная кислота	$C_6H_5-CH_2-COOH$	4,312
8	Фторуксусная кислота	$F-CH_2-COOH$	2,584
9	Уксусная кислота	CH_3COOH	4,76
10	Хлористая кислота	$HClO_2$	1,97
11	Акриловая кислота	$CH_2=CH-COOH$	4,26
12	Антралиловая кислота	$H_2N-C_6H_4-COOH$	4,99
13	Метабромбензойная кислота	$Br-C_6H_4-COOH$	3,812
14	Ортобромбензойная кислота	$Br-C_6H_4-COOH$	2,854
15	Парабромбензойная кислота	$Br-C_6H_4-COOH$	3,971
16	Валериановая кислота	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	4,842
17	Изовалериановая кислота	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$	4,762
18	Метагидроксibenзойная кислота	$HO-C_6H_4-COOH$	4,079

1	2	3	4
19	Ортогидроксibenзойная кислота	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	2,975
20	Парагидроксibenзойная кислота	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	4,545
21	Каприловая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	4,894
22	Азотистая кислота	HNO_2	3,29
23	Пропионовая кислота	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,874
24	Метанитробензойная кислота	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	3,493
25	Ортонитробензойная кислота	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	2,173
26	Паранитробензойная кислота	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	3,425
27	Метафторбензойная кислота	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	3,865
28	Парафторбензойная кислота	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	4,141
29	Ортофторбензойная кислота	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	3,267
30	Метахлорбензойная кислота	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	3,824
31	Ортохлорбензойная кислота	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	2,943
32	Парахлорбензойная кислота	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	3,975
33	Кроновая кислота	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	4,70
34	Салициловая кислота	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	2,97
35	Бензиламин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	4,63
36	Бутиламин	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3,34
37	Гидразин	$\text{NH}_2-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6,02
38	Пмперидин	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	2,88
39	Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	8,77
40	Пропиламин	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3,26
41	Метиламин	$\text{CH}_3-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3,36
42	Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	3,23
43	Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3,36
44	Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	3,07
45	Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	4,20
46	Аммиак	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	4,76
47	Триэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	3,29
48	Гидроксиламин	$\text{NH}_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	8,04
49	Этаноламин	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	4,50

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА pH ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

Титрование слабой кислоты раствором щелочи

Уравнение реакции титрования кислоты щелочью:



Исходные данные:

- начальный объем $V_{\text{НСООН}} = 100,0$ мл;
- молярная концентрация $C_{\text{НСООН}} = C_{\text{КОН}} = 0,05$ моль/л;
- показатель константы диссоциации НСООН: $\text{pK} = 3,75$.

1. В начале титрования имеем только слабую кислоту, так как константа диссоциации $K < 2 \cdot 10^{-2}$. Константу диссоциации НСООН можно взять из справочника [3] или рассчитать по значению pK из табл. 3.

$$\text{pK} = -\lg K,$$

$$K = 10^{-\text{pK}} = 1,77 \cdot 10^{-4}.$$

$V_{\text{КОН}} = 0$ мл:

$$\text{pH} = 1/2(\text{pK} + \text{pC}) = 1/2(3,75 + 1,30) = 2,53.$$

2. В процессе титрования слабой кислоты щелочью образуется кислотный (формиатный) буферный раствор, состоящий из неоттитрованной муравьиной кислоты и образующейся в процессе титрования соли (НСООН):

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg C_{\text{кисл.}} + \lg C_{\text{соли}}$$

а) $V_{\text{КОН}} = 10$ мл:

$$\text{pH} = 3,75 - \lg((100-10) \cdot 0,05 / (100+10)) + \lg(10 \cdot 0,05 / 110) = 2,80;$$

б) $V_{\text{КОН}} = 50$ мл:

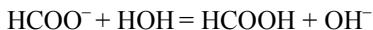
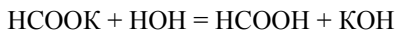
$$\text{pH} = 3,75 - \lg((100-50) \cdot 0,05 / (100+50)) + \lg(50 \cdot 0,05 / 150) = 3,75;$$

в) $V_{\text{КОН}} = 99,9$ мл – начало скачка титрования (рис. 2):

$$\text{pH} = 3,75 - \lg((100-99,9) \cdot 0,05 / (100+99,9)) + \lg(99,9 \cdot 0,05 / 199,9) = 7,28.$$

3. В точке эквивалентности вся кислота израсходована на образование соли, гидролизующейся по аниону с образованием ионов OH^- , – слабощелочная среда:

$$V_{\text{KOH}} = V_{\text{HCOOH}} = 100,0 \text{ мл.}$$



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK} - \text{pC}_{\text{соли}}) = 7 + \frac{1}{2} \text{pK} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}},$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 3,75 + \frac{1}{2} \lg(100 \cdot 0,05/200) = 8,07.$$

4. После точки эквивалентности имеем избыток добавленной при титровании щелочи:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}, \text{ где } \text{pOH} = -\lg C_{\text{KOH}}$$

а) $V_{\text{KOH}} = 100,1$ мл – конец скачка титрования:

$$\text{pH} = 14 - (-\lg(0,1 \cdot 0,05/200,1)) = 9,40;$$

б) $V_{\text{KOH}} = 110,0$ мл:

$$\text{pH} = 14 - (-\lg(10,0 \cdot 0,05/210,0)) = 11,38.$$

Рассчитанные значения pH заносим в сводную табл. 4 и строим кривую титрования (рис. 2).

Таблица 4

Значения pH в различные моменты титрования

V, мл	0	10	50	99,9	100	100,1	110
pH	2,53	2,80	3,75	7,28	8,07	9,40	11,38

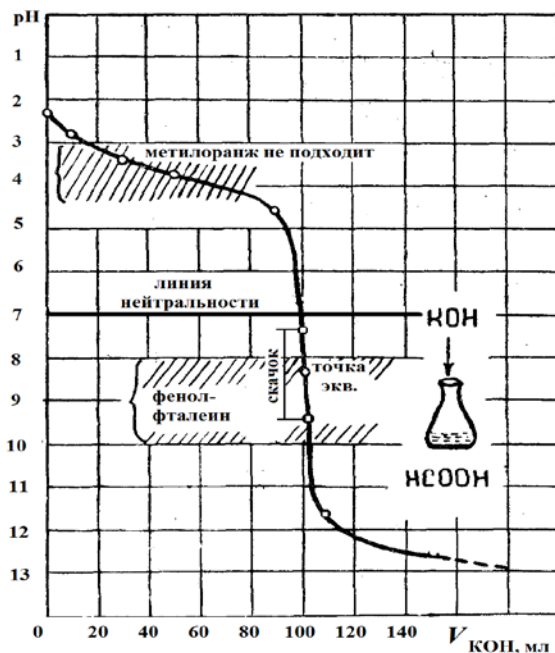
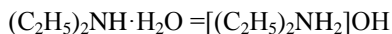


Рис. 2. Кривая титрования муравьиной кислоты щелочью

Титрование слабого основания сильной кислотой

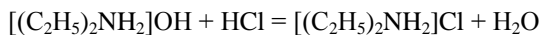
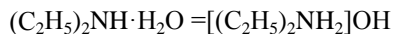
В качестве слабого основания возьмем водный раствор диэтиламина:



Исходные данные:

- начальный объем $V_{\text{осн}} = 100,0$ мл;
- молярная концентрация $C_{\text{осн}} = C_{\text{HCl}} = 0,05$ моль/л;
- показатель константы диссоциации $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{p}K = -\lg K = 3,02$.

Реакция титрования водного раствора диэтиламина хлористоводородной кислотой:



1. В начале титрования имеем только слабое основание

$V_{\text{HCl}} = 0$:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK} + \text{pC}) = 14 - \frac{1}{2} (3,02 + 1,30) = 11,84.$$

2. В процессе титрования слабого основания сильной кислотой образуется основной буферный раствор, состоящий из неоттитрованного слабого основания и образующейся в процессе титрования соли:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK} + \lg C_{\text{осн}} - \lg C_{\text{соли}}$$

а) $V_{\text{HCl}} = 10,0$ мл:

$$\text{pH} = 14 - 3,02 + \lg((100 - 10) \cdot 0,05 / (100 + 10)) - \lg(10 \cdot 0,05 / 110) = 11,93;$$

б) $V_{\text{HCl}} = 50,0$ мл:

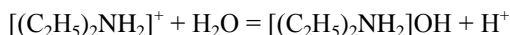
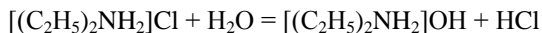
$$\text{pH} = 14 - 3,02 + \lg((100 - 50) \cdot 0,05 / (100 + 50)) - \lg(50 \cdot 0,05 / 150) = 10,98;$$

в) $V_{\text{HCl}} = 99,9$ мл – начало скачка титрования:

$$\text{pH} = 14 - 3,02 + \lg((100 - 99,9) \cdot 0,05 / (100 + 99,9)) - \lg(99,9 \cdot 0,05 / 199,9) = 7,98.$$

3. В точке эквивалентности вся кислота израсходована на образование соли, гидролизующейся по катиону с образованием слабокислой среды:

$V_{\text{осн}} = V_{\text{HCl}} = 100,0$ мл:



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 - \text{pK} + \text{pC}_{\text{соли}}) = 7 - \frac{1}{2} \text{pK} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 3,02 - \frac{1}{2} \lg(100 \cdot 0,05 / 200) = 6,29.$$

4. После точки эквивалентности имеем избыток добавленной при титровании кислоты:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}}, \text{ где } C_{\text{HCl}} = [\text{H}^+], \text{ т.к. кислота сильная.}$$

а) $V_{\text{HCl}} = 100,1$ мл – конец скачка титрования:

$$\text{pH} = -\lg(0,1 \cdot 0,05 / 200,1) = 4,60;$$

б) $V_{\text{HCl}} = 110,0$ мл:

$$\text{pH} = -\lg(10,0 \cdot 0,05 / 210,0) = 2,62.$$

Контрольные вопросы

1. Общая характеристика метода нейтрализации, рабочие растворы и определяемые вещества.
2. Кисотно-основные индикаторы. Строение метилоранжа и фенолфталеина, причины изменения их окраски.
3. Основные характеристики кислотно-основных индикаторов: интервал перехода и показатель титрования, связь с константой диссоциации индикатора.
4. Механизм действия кислотно-основных индикаторов. Ионно-хромофорная теория индикаторов.
5. Выбор индикаторов по ΔpH , pT и кривой титрования с использованием справочных таблиц.
6. Ионное произведение воды. Понятия pH , pOH , pK .
7. Буферные растворы и их роль в анализе. Механизм действия, буферная емкость, примеры буферных растворов.
8. Общая характеристика кривых кислотно-основного титрования.
9. Вычисление pH водных растворов слабых кислот, вывод формулы.
10. Вычисление pH водных растворов слабых оснований, вывод формулы.
11. Вычисление pH кислотного буферного раствора, вывод формулы.
12. Вычисление pH основного буферного раствора, вывод формулы.
13. Вычисление pH солей, гидролизующихся по аниону; вывод формулы.
14. Вычисление pH солей, гидролизующихся по катиону; вывод формулы.
15. Построение и анализ кривых титрования с выбором индикаторов:
 - а) сильной кислоты сильным основанием;
 - б) сильного основания сильной кислотой;
 - в) слабой кислоты сильным основанием;
 - г) слабого основания сильной кислотой.
16. Индикаторные ошибки в кислотно-основном титровании, их типы.

Библиографический список

1. Дробницкая, Н. В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Химические методы анализа: конспект лекций: учебное пособие / Н.В. Дробницкая. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. – 166 с.
2. Полуэктова, В.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учеб. пособие / В. А. Полуэктова, В.Д. Мухачева. – Белгород : Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2014. – 191 с.
3. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа: Учеб. пособие / И. В. Тикунова, Н. В. Дробницкая, А. И. Артеменко и др. М.: Высш. Шк., 2009. – 413 с.
4. Дробницкая, Н. В. Аналитическая химия. Методические указания к выполнению расчетно-графических заданий / Н. В. Дробницкая, Т.Н. Щеголева. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2004.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Образец оформления титульного листа

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Белгородский государственный технологический университет
им. В. Г. Шухова
Химико-технологический институт
Кафедра теоретической и прикладной химии

РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

**по дисциплине «Аналитическая химия
и физико-химические методы анализа»**

**на тему: «Расчет и построение кривой титрования
муравьиной кислоты щелочью
(метод нейтрализации)»**

Выполнил:

Студент 1 курса гр. ХТ-11
Иванов И.И.

Проверил:

Доцент кафедры ТиПХ
к.т.н. Полуэктова В.А.

Важнейшие кислотно-основные индикаторы

№ п/п	Индикатор	Интервал перехода pH и окраска индикатора
1	Пикриновая кислота	0,0 – 1,3 бесцветная – желтая
2	Метилловый зеленый	0,1 – 2,0 желтая – зелено-голубая
3	Метилловый фиолетовый, 2-й переход	1,0 – 1,5 зеленая – синяя
4	Тимоловый синий (тимолсульфоталеин), 1-й переход	1,2 – 2,8 красная – желтая
5	Метилловый оранжевый	3,1 – 4,4 красная – оранжево-желтая
6	Бромфеноловый синий (тетрабромфенолсульфоталеин)	3,0 – 4,8 желтая – пурпурная
7	Ализариновый красный С (ализарин)	3,7 – 5,2 желтая – фиолетовая
8	Бромкрезоловый синий (бромкрезоловый зеленый)	3,9 – 5,4 желтая – синяя
9	Метилловый красный	4,4 – 6,2 красная – желтая
10	Бромфеноловый красный (дибромфенолсульфоталеин)	5,0 – 6,8 желтая – красная
11	<i>m</i> -Нитрофенол	5,6 – 7,6 бесцветная – желтая
12	Бромтимоловый синий (дибромтимолсульфоталеин)	6,0 – 7,6 желтая – синяя
13	Феноловый красный (фенолсульфоталеин)	6,8 – 8,2 желтая – красная
14	Тропеолин 000	7,6 – 8,9 желто-зеленая – розовая
15	Ксиленоловый синий, 2-й переход	8,0 – 9,6 желтая – синяя
16	Фенолфталеин	8,0 – 10,0 бесцветная – пурпурная
17	Тимолфталеин	9,3 – 10,5 бесцветная – синяя
18	Ализариновый красный С, 2-й переход	10,0 – 12,0 фиолетовая – бледно-желтая
19	Индигокармин (индигосульфат натрия)	11,6 – 14,0 синяя – желтая

Вариант расчетно-графического задания

Первая буква имени	Первая цифра номера варианта (десятки)	Первая буква фамилии	Вторая цифра номера варианта (единицы)
А, Д, И, Н, С, Х, Щ	1	А, К, У	1
		Б, Л, Ф	2
Б, Е, К, О, Т, Ц, Э	2	В, М, Х	3
		Г, Н, Ц	4
В, Ж, Л, П, У, Ч, Ю	3	Д, О, Ч	5
		Е, П, Ш	6
Г, З, М, Р, Ф, Ш, Я	4	Ж, Р, Щ	7
		З, С, Ю	8
		И, Т, Я	9

Например, Иван Иванов должен выполнять вариант №19.

Содержание

Введение.....	3
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.....	4
Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)	4
Кривые кислотно-основного титрования.....	4
Расчет pH в растворах различных электролитов	7
Правила выбора индикатора для титрования	13
Индикаторные ошибки титрования	14
ЗАДАНИЕ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КРИВЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ С ВЫБОРОМ ИНДИКАТОРОВ.....	14
Варианты задания по кривым кислотно-основного титрования	15
ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА pH ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ..	17
Титрование слабой кислоты раствором щелочи.....	17
Титрование слабого основания сильной кислотой.....	19
Контрольные вопросы.....	21
Библиографический список	22
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	23
Приложение 1. Образец оформления титульного листа	23
Приложение 2. Важнейшие кислотно-основные индикаторы.....	24
Приложение 3. Вариант расчетно-графического задания.....	25

Учебное издание

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к выполнению расчетно-графических
заданий для студентов очной формы обучения направления
18.03.01 – Химическая технология

Составители: **Полужктова** Валентина Анатольевна
Дробницкая Надежда Васильевна

Подписано в печать 10.04.17. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,6.
Тираж 85 экз. Заказ Цена

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В. Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46