

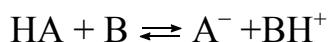
10 Метод протолітичного (кисотно-основного) титрування

У методі протолітичного титрування використовують протолітичні (кисотно-основні) реакції.

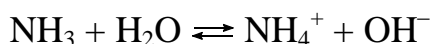
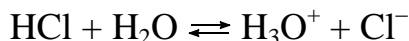
За класичною теорією Арреніуса кислота – це речовина, яка дисоціює у водному розчині з відщепленням H^+ , а основи – OH^- . Але ця теорія не пояснює кислотні чи основні властивості деяких речовин: NH_3 , SO_4^{2-} .

У 1923 Бренстедом і Лоурі була запропонована протолітична теорія, яка розширила коло речовин, які можна віднести до кислот або основ.

За цією теорією кислоти – це донори протонів (тобто віддають протони), основи – їх акцептори (тобто приєднують протони). Кисотно-основна реакція – це реакція переносу протонів. HA , A – кислота (від слова acid), B – основа (base):



За теорією Бренстеда – Лоурі розчинник є активним компонентом реакції.



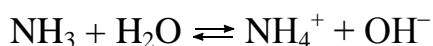
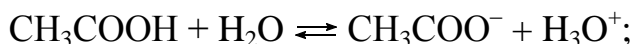
A_1 і B_1 та A_2 і B_2 – це супряжені пари кислота – основа.

Протолітична теорія розширила коло кислот і основ і об'єднала всі реакції, в яких відбувається перенос протону, як протолітичні.

Кислоти	Основи
молекулярні – $\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$	молекулярні – NH_3, NaOH
катіонні – $\text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	катіонні – $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$
аніонні – $\text{HSO}_4^-, \text{HCO}_3^-$	аніонні – $\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$

До протолітичних реакцій відносять:

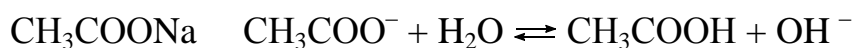
1. Реакції дисоціації кислот і основ



У загальному вигляді: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+;$ $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-;$

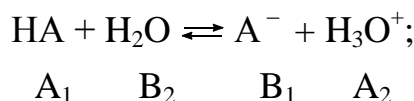
2. Реакції нейтралізації: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O};$ $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

3. Реакції гідролізу солей: $\text{NH}_4\text{Cl}: \quad \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$



10.1. Константи кислотності та основності

Силу кислоти чи основи оцінюють за їх здатністю до дисоціації. Запишемо рівняння дисоціації кислоти HA:



Вираз для константи рівноваги цього процесу має вигляд:

$$K_p^a = \frac{(H_3O^+) \cdot (A^-)}{(HA) \cdot (H_2O)} = \frac{(A_2) \cdot (B_1)}{(A_1) \cdot (B_2)} \quad (10.1)$$

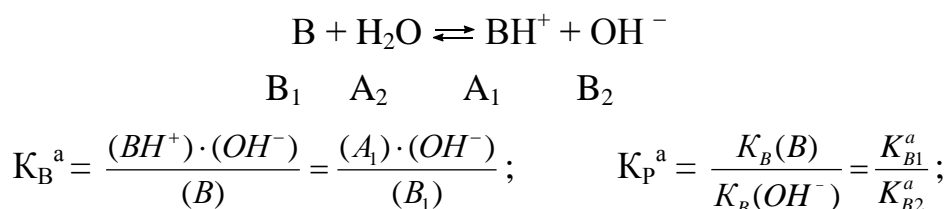
У наведених формулах рівноважна активна концентрація розчинів позначена круглими дужками (). Якщо прийняти активну концентрацію розчинника H_2O рівній 1, отримаємо рівняння константи рівноваги, яку називають константою кислотності HA:

$$K_A^a = \frac{(H_3O^+) \cdot (A^-)}{(HA)} = \frac{(H_3O^+) \cdot (B_1)}{(A_1)} \quad (10.2)$$

Якщо в рівнянні (10.1) чисельник і знаменник помножити на (H_3O^+) одержимо

$$K_p^a = \frac{(A_2) \cdot (B_1) \cdot (H_3O^+)}{(A_1) \cdot (B_2) \cdot (H_3O^+)} = \frac{K_A(HA)}{K_A(H_3O^+)} = \frac{K_{A1}^a}{K_{A2}^a}.$$

Таким же шляхом отримуємо вираз для константи основності:



Для супряженої пари кислота–основа існує важливе співвідношення їх констант дисоціації, яке значно спрощує розрахунки в протолітичному титруванні:

$$K_{A1}^a \cdot K_{B1}^a = \frac{(H_3O^+) \cdot (B_1)}{(A_1)} \cdot \frac{(A_1) \cdot (OH^-)}{(B_1)} = (H_3O^+) \cdot (OH^-) = K_w, \quad pK_A + pK_B = 14$$

У загальному випадку $K_A \cdot K_B = K_S$; $pK_A + pK_B = pK_S$, де K_S – це константа дисоціації розчинника, а pK_S – показник константи дисоціації розчинника.

Приклад застосування рівняння $pK_A + pK_B = 14$.

Візьмемо супряжену пару $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$. NH_3 – це основа, а NH_4^+ – супряжена з цією основою кислота. В довідниках є тільки константа дисоціації основи $K_B = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $pK_B = 4,8$. Цю величину використовуємо для розрахунку $K_A(\text{NH}_4^+)$:

$$pK_A(\text{NH}_4^+) = 14 - pK_B = 14 - 4,8 = 9,2$$

Таким чином, сила протоліту залежить перш за все від його природи, а також від властивостей розчинника.

10.1.1. Характеристика розчинників

Розчинники поділяють на: кислотні (протогенні), основні (протофільні), амфоліти, які проявляють як кислотні, так і основні властивості залежно від партнера, з яким взаємодіють, та апротонні. Останні не мають у своєму складі протонів, які можуть відщеплюватися.

До кислотних розчинників (донорів протонів) найчастіше відносять органічні кислоти. Основні розчинники – це акцептори протонів, наприклад рідкий NH_3 , піридин: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$.

Амфолітами можуть бути і кислотні, і основні розчинники, тобто ті, які можуть бути і донорами, і акцепторами протонів. Класичним розчинником – амфолітом є вода, властивості амфоліта проявляє і рідкий аміак:



Позитивно заряджений іон називають ліонієм (NH_4^+), для H_2O – гідроксоній (H_3O^+), а негативно заряджений – ліатом, для H_2O – гідроксилон (OH^-).

Щоб підвищити силу кислоти необхідно вибрати основний розчинник, наприклад, рідкий аміак, а для зниження сили кислоти – кислотний: HCl в льодяній CH_3COOH – слабка кислота, а CH_3COOH у рідкому аміаку досить сильна кислота. Навпаки для підвищення сили основи необхідно взяти кислотний розчинник.

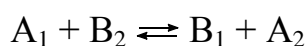
За впливом на силу кислот і основ розчинники поділяють на диференціюючі та нівелюючі. Диференціюючі розчинники не тільки змінюють силу протолітів, але змінюють і співвідношення між їх константами. Нівелюючі розчинники вирівнюють силу протолітів.

H_2O – нівелюючий розчинник. Самою сильною кислотою в водному розчині є H_3O^+ , а самою сильною основою є OH^- . Тобто всі сильні кислоти в водному розчині обмежуються силою H_3O^+ , а сильні основи (луги) – силою OH^- .

Диференціюючі розчинники - NH_3 рідкий, льодяна CH_3COOH та інші.

10.1.2. Напрямок перебігу протолітичних реакцій

Знаючи константи дисоціації кислот та основ, можна легко розрахувати напрямок перебігу реакцій між ними.



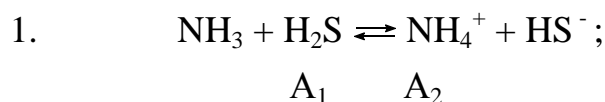
Константу рівноваги цієї реакції K_P^C можна виразити через K_{A1} і K_{A2} ;

$$K_P^C = \frac{[B_1] \cdot [A_2] \cdot [H_3O^+]}{[B_2] \cdot [A_1] \cdot [H_3O^+]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}; \quad K_P^C - \text{концентраційна константа рівноваги.}$$

$$\lg K_P^C = \lg K_{A1} - \lg K_{A2}; \quad \lg K_P^C = pK_{A2} - pK_{A1}.$$

Якщо $\lg K_P^C < 0$, рівновага зсунута ліворуч, при $\lg K_P^C > 0$ – праворуч.

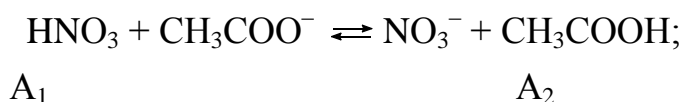
Приклади:



$$\lg K_P^C = pK_{A2} - pK_{A1} = 9,2 - 7 = 2,2 > 0$$

Рівновага зсунута праворуч.

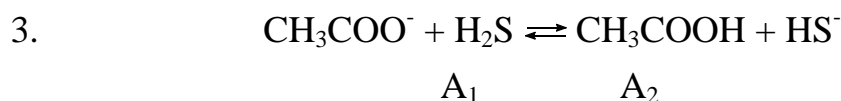
2. Етанольний розчин $HNO_3 + CH_3COONa$



У етанолі $pK_A(HNO_3) = 3,6$ $pK_A(CH_3COOH) = 10,3$

$$\lg K_P^C = pK_A(CH_3COOH) - pK_A(HNO_3) = 10,3 - 3,6 = 6,7 > 0, \text{ тобто рівновага}$$

зсунута праворуч.



$$\lg K_P^C = pK_A(CH_3COOH) - pK_A(H_2S) = 4,8 - 7 = -2,2 < 0, \text{ тобто рівновага}$$

зсунута ліворуч.

10.2. Розрахунки рН розчинів протолітів

В аналітичній практиці дуже важливо контролювати рН розчинів, так як концентрація іонів гідрогену впливає на перебіг багатьох реакцій. З цією метою необхідно вміти розраховувати рН розчинів протолітів та їх сумішей. Ці розрахунки також необхідні в протолітичному титруванні.

10.2.1. Розрахунки рН розчинів сильних протолітів

Сильні кислоти: при концентраціях 10^{-1} - 10^{-4} моль/л повністю дисоціюють у розчинах, тому $[H_3O^+] = C(A)$, $pH = -\lg C$.

$$a) C_A = 10^{-4} - 10^{-1} \text{ моль/л, } [H_3O^+] = C(A). \quad pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg C(A).$$

$$\text{Приклад: } C(HCl) = 10^{-2} \text{ моль/л, } pH = -\lg 10^{-2} = 2$$

Для розрахунків рОН лугів використовують такий же алгоритм.

б) При концентраціях кислоти $C_A \leq 10^{-5}$ моль/л необхідно враховувати дисоціацію H_2O : $[H_3O^+]_{заг} = C(A) + [H_3O^+]_w = C_A + [OH^-]_w$

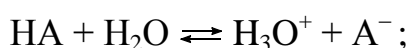
$$[H_3O^+]_{заг} = C_A + \frac{K_w}{[H_3O^+]_{заг}}; \quad [H_3O^+]^2 - C_A [H_3O^+] - K_w = 0$$

Для знаходження $[H_3O^+]$ необхідно вирішити це рівняння.

в) $C(A) > 10^{-1}$ моль/л. Для досить концентрованих розчинів сильних кислот не можна використовувати рН для характеристики кислотності. Необхідно користуватися функцією Гамета H_0 . H_0 відрізняється від рН деяким коефіцієнтом k : $H_0 = k \cdot pH$. Чим більше концентрація кислоти, тим більше H_0 відрізняється від рН. Це пов'язано з процесами асоціації в концентрованих розчинах кислот, що призводить до зменшення концентрації вільних H_3O^+ -іонів. Величини H_0 для сильних кислот знаходять у довідниках.

10.2.2. Розрахунки рН розчинів слабких протолітів

Слабка кислота НА не повністю дисоціює у водному розчині:



$$K_A^C = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}; \quad [HA] = C(A) - [H_3O^+]; \quad [A^-] = [H_3O^+], \quad K_A^C = \frac{[H_3O^+]^2}{C_A - [H_3O^+]};$$

1. Ступінь дисоціації кислоти $\alpha < 5\%$, $C_A/K_A \geq 400$, у цьому випадку можна

$$\text{прийняти } [HA] \approx C(HA), \quad K_A^C = \frac{[H_3O^+]^2}{C(HA)};$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_A \cdot C(HA)}; \quad pH = \frac{1}{2}pK_A - \frac{1}{2}\lg C(HA).$$

Приклад: $C(CH_3COOH) = 0,1$ моль/л; рН – ?

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4,8 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 2,9$$

2. Ступінь дисоціації кислоти $\alpha > 5\%$.

$$K_A^C = \frac{[H_3O^+]^2}{C(HA) - [H_3O^+]};$$

$$[H_3O^+]^2 + K_A [H_3O^+] - K_A^C \cdot C(HA) = 0$$

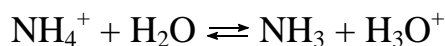
3. При $C \leq 10^{-5}$ моль/л необхідно враховувати $[H_3O^+]_w$:

$$[H_3O^+]_{заг} = \sqrt{K_A \cdot C(HA)} + [H_3O^+]_w = \sqrt{K_A \cdot C(HA)} + \frac{K_w}{[H_3O^+]_{заг}}$$

За теорією Бренстеда-Лоурі аніони кислот є супряженими основами. Тому розчини солей, які гідролізують за катіоном, можна розглядати як розчини слабких кислот і розраховувати $[H_3O^+]$ за формулою $[H_3O^+] = \sqrt{K_A \cdot C_{HA}}$. Це дуже важлива перевага протолітичної теорії, яка спрощує розрахунки рН розчинів солей.

Приклад:

$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1$ моль/л; $pK_B(\text{NH}_3) = 4,8$; $pH = ?$

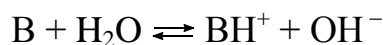


$$pH = \frac{1}{2}pK_A(\text{NH}_4^+) - \frac{1}{2}\lg C(\text{NH}_4\text{Cl}),$$

$$pK_A(\text{NH}_4^+) = pK_W - pK_B(\text{NH}_3)$$

$$pH = \frac{1}{2} [pK_W - pK_B(\text{NH}_3)] - \frac{1}{2}\lg C(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{1}{2}(14 - 4,8) - \frac{1}{2}\lg 0,1 = 5,3$$

Розглянемо розчини слабких основ:



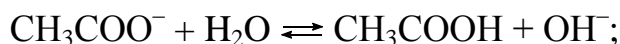
$$K_B^C = \frac{[\text{OH}^-][BH^+]}{[B]}$$

$$\text{При } \alpha < 5\%, K_B^C = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C(B)}, [\text{OH}^-] = \sqrt{K_B^C \cdot C(B)}.$$

$$pOH = \frac{1}{2}pK_B - \frac{1}{2}\lg C(B); \quad pH = 14 - \frac{1}{2}pK_B + \frac{1}{2}\lg C(B);$$

Цю ж формулу використовують для розрахунків pH розчинів солей, які гідролізують за аніоном.

Приклад: $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1$ моль/л, $pH = ?$



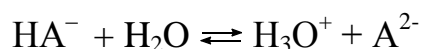
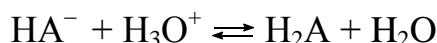
$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_B(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \frac{1}{2}\lg C(\text{CH}_3\text{COONa});$$

$$pK_B(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14 - pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 14 - 4,8 = 9,2$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}9,2 + \frac{1}{2}\lg 0,1 = 8,9$$

10.2.3. Розрахунки pH розчинів протолітів–амфолітів

Амфоліти залежно від умов проявляють як кислотні так і основні властивості.



$$K_{A1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}, \quad K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

Із констант дисоціації кислоти H_2A за першим ступенем (K_{A1}) і другим (K_{A2}) знайдемо вирази для концентрації $[\text{HA}^-]$ і прирівняємо їх:

$$[\text{HA}^-] = \frac{K_{A1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad [\text{HA}^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{A2}}$$

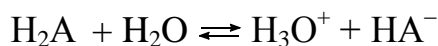
$$\frac{K_{A1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{A2}}, \text{ якщо припустити, що } [\text{H}_2\text{A}] \approx [\text{A}^{2-}]$$

$$\frac{K_{A1}}{[H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{A2}}; \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot K_{A2}}; \quad \text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_{A1} + \frac{1}{2}\text{p}K_{A2}$$

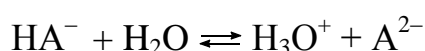
Це приблизний розрахунок, але для практичних цілей він дає задовільний результат. За цією формулою розраховують рН розчинів кислих солей (KHSO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , KHS та інших).

10.2.4. Розрахунки розчинів багатопротонних кислот

Багатопротонні кислоти дисоціюють ступінчасто



$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]}$$



$$K_{A2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Для розрахунку рН розчину H_2A необхідно скласти рівняння матеріального та зарядового балансу:

$C(\text{HA})$ = загальна концентрація кислоти.

$C(\text{HA}) = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$ – матеріальний баланс,

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-]$ зарядовий баланс (баланс електронейтральності).

Використавши вирази для K_{A1} і K_{A2} , необхідно вирішити ці рівняння для знаходження $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Але враховуючи, що дисоціація за другим, третім ступенем значно менша, ніж за першим, розраховують рН розчину за першим ступенем дисоціації за спрощеним рівнянням для слабкої кислоти: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C(\text{H}_n\text{A}) \cdot K_{A1}}$.

Наприклад, для H_3PO_4 : $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$;

$$\text{pH} = \sqrt{C(\text{H}_3\text{A}) \cdot K_{A1}}.$$

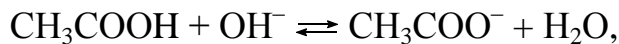
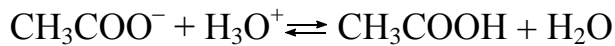
10.3. Буферні розчини

Деякі розчини протолітів та їх сумішей мають властивість підтримувати постійною величиною рН при додаванні кислот чи основ до них. Така властивість називається буферною, а розчини – буферними.

Буферну дію проявляють розчини, що містять суміш слабкої кислоти та її солі ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), слабкої основи та її солі ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) або солей багатоосновних кислот ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$), які складають супряжені пари кислота – основа: $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$; $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$.

Буферну дію також проявляють розчини сильних протолітів за рахунок великої концентрації H_3O^+ чи OH^- і при додаванні невеликої кількості кислоти чи лугу мало змінюють рН.

Буферні розчини, які містять супряжену пару, не змінюють рН через такі взаємодії:



де CH_3COOH та H_2O – малодисоційовані сполуки.

Тобто, супряжена основа зв'язує H_3O^+ -іони, а спряжена кислота – OH^- -іони в малодисоційовані сполуки, внаслідок чого рН майже не змінюється.

Буферну дію вимірюють або характеризують буферною ємністю: вона дорівнює кількості доданої сильної кислоти чи лугу, яка змінює рН на одиницю.

$$\pi = \frac{\Delta(\text{H}_3\text{O}^+)}{\Delta\text{pH}} = -\frac{\Delta(\text{OH}^-)}{\Delta\text{pH}}$$

Буферна ємність розчинів сильних протолітів залежить від їх концентрації

$$\pi = 2,3 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = -2,3 \cdot [\text{OH}^-].$$

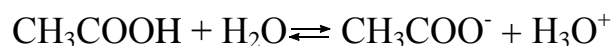
Для буферних розчинів, які містять пару А і В:

$$\pi = 2,3 \frac{C_A \cdot C_B}{C_A + C_B},$$

де C_A – концентрація кислоти, C_B – концентрація основи.

Розрахунок рН буферних розчинів.

Розглянемо розчин, що містить ацетатну кислоту і натрій ацетат, які є супряженою парою кислота (А) – основа (В).



$$K_A^c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}]}{[\text{A}]}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_A^c \cdot \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]}; \quad \text{pH} = \text{p}K_A^c - \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]}$$

Буферні розчини при $[\text{B}] = [\text{A}]$ мають максимальну ємність і $\text{pH} = \text{p}K_A$ (рис. 10.1)

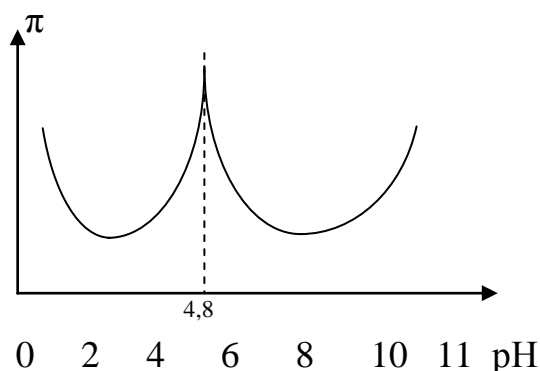
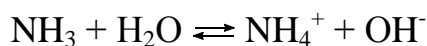


Рис. 10.1 Залежність буферної ємності суміші CH_3COO^- і CH_3COOH від рН розчину.

Розглянемо розчин, що містить аммоніак і амоній хлорид, NH_3 і NH_4^+ які є спряженою парою основа (В) - кислота (А).



$$K_B^C = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{A}]}{[\text{B}]}; \quad [\text{OH}^-] = K_B^C \cdot \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w \cdot [\text{A}]}{K_B^C \cdot [\text{B}]};$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B^C - \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]}.$$

Приклади:

1. $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1$ моль/л; $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,5$ моль/л; $\text{pH} - ?$ $\text{p}K_A = 4,8$

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]} = 4,8 - \lg \frac{0,1}{0,5} = 5,5$$

2. $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,2$ моль/л; $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,3$ моль/л; $\text{pH} - ?$ $\text{p}K_B = 4,8$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_B^C - \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]} = 14 - 4,8 - \lg \frac{0,3}{0,2} = 9,02$$

3. $C(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0,2$ моль/л; $C(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 0,2$ моль/л; $\text{p}K_{A1} = 6,7$ $\text{pH} - ?$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \lg \frac{[\text{K}_2\text{HPO}_4]}{[\text{KH}_2\text{PO}_4]} = 6,7 + \lg \frac{0,2}{0,2} = 6,7.$$

10.4. Криві титрування

В процесі протолітичного титрування при додаванні титранту до розчину, який титрують, змінюється концентрація іонів гідрогену. На початку титрування і після кінця реакції (точки еквівалентності) вона змінюється повільно, а поблизу точки еквівалентності (т.е.) – різко. Різка зміна pH поблизу точки еквівалентності називається стрибком титрування. Це дуже наглядно, якщо розрахувати і побудувати графік залежності концентрації H_3O^+ (pH) від об'єму доданого титранту.

10.4.1. Титрування сильних протолітів

Розглянемо титрування сильних протолітів на прикладі титрування розчину хлоридної кислоти розчином NaOH .

Введемо поняття титрувальної долі (частки), або ступеня відтитрованості f для спрощення розрахунків:

$$f = \frac{C_T V_T}{C_0 V_0}; \quad \text{при } C_T = C_0 \quad f = \frac{V_T}{V_0}, \quad f \text{ змінюється в інтервалі } 0 \leq f \leq 1, \quad C_0 \text{ і } V_0 -$$

концентрація і об'єм аналізованого розчину, C_T і V_T - концентрація і об'єм титранту.

Алгоритм розрахунку рН від об'єму доданого титранту

1. Розрахунок рН вихідного титрованого розчину

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0(\text{HCl}); \text{pH} = -\lg C_0, \quad f = 0,$$

2. Розрахунок рН розчину до т.е.

До т.е. розчин НСІ недотитрований

$$C(\text{HCl}) = \frac{C_0V_0 - C_TV_T}{V_0 + V_T} = \frac{C_0(V_0 - V_T)}{V_0 + V_T} = \frac{C_0(V_0 - fV_0)}{V_0 + fV_0} = \frac{C_0(1-f)}{1+f}$$

$$\text{pH} = -\lg C(\text{HCl})_{\text{недотитр}} = -\lg \frac{C_0(1-f)}{1+f};$$

За цією формулою розраховують рН розчинів при додаванні різних кількостей NaOH.

3. рН т.е.:

В т.е. утворюється NaCl . Розчин NaCl має рН = 7.

4. Розрахунок рН розчинів після т.е.

Після т.е. розчин буде перетитрованим, рН розчину обумовлює надлишкова концентрація NaOH, $f > 1$.

$$C(\text{NaOH})_{(\text{надл.})} = \frac{C_TV_T - C_0V_0}{V_0 + V_T} = \frac{C_0(fV_0 - V_0)}{V_0 + fV_0} = \frac{C_0(f-1)}{f+1}$$

$$\text{pOH} = \text{p}C(\text{NaOH}) = -\lg \frac{C_0(f-1)}{f+1}; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Повільна зміна рН на початку та в кінці титрування пояснюється буферною дією розчинів НСІ і NaOH. Різка зміна рН біля т.е. називається стрибком титрування.

Крива титрування сильної кислоти сильною основою.

Розрахуємо криву титрування 100 мл 0,1М НСІ 0,1М розчином NaOH

Момент титрування	Додавлено NaOH, мл	$C_{\text{НСІ}}$, моль/л	C_{NaOH} , моль/л	$[\text{H}^+]$, моль/л	$[\text{OH}^-]$, моль/л	рН
До початку титрування	0	0,1	-	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-13}$	1
До т. е.	10	$\frac{C_{\text{НСІ}} \cdot V_{\text{НСІ}} - C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{НСІ}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 10}{100 + 10} = 0,082$	-	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-13}$	1,09
	50	$\frac{0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 50}{100 + 50} = 0,033$	-	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-13}$	1,48
	90	$\frac{0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 90}{100 + 90} = 0,0053$	-	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-13}$	2,28
	99	$\frac{0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 99}{100 + 99} = 5,03 \cdot 10^{-4}$	-	$5,03 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-12}$	3,30
	99,9	$\frac{0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 99,9}{100 + 99,9} = 5 \cdot 10^{-5}$	-	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	4,3

Момент титрування	Добавлено NaOH, мл	C_{HCl} , моль/л	C_{NaOH} , моль/л	$[H^+]$, моль/л	$[OH^-]$, моль/л	pH
В т. е.	100	-	-	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	7
Після т. е.	100,1	-	$\frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} = \frac{0,1 \cdot 100,1 - 0,1 \cdot 100}{100 + 100,1} = 5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	9,7
	101	-	$\frac{0,1 \cdot 101 - 0,1 \cdot 100}{100 + 101} = 4,97 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$4,97 \cdot 10^{-4}$	10,7
	110	-	$\frac{0,1 \cdot 110 - 0,1 \cdot 100}{100 + 110} = 4,76 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$	11,67

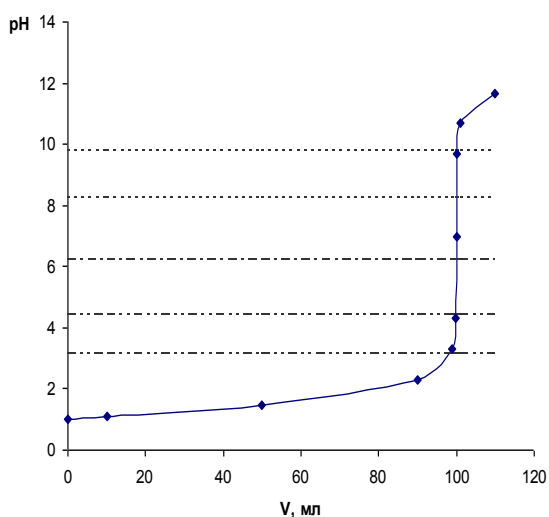


Рис. 10.2 Крива титрування 0,1 М хлоридної кислоти 0,1М натрій гідроксидом

Висновки

На початку титрування pH змінюється дуже повільно: при відтитруванні 50% HCl pH розчину змінюється лише на 0,48.

Стрибок pH складає 4,3-9,7 для 0,1 М розчинів, і 5,3-8,7 для 0,01 М розчинів,

тобто стрибок титрування залежить від концентрації розчинів протолітів.

В точці еквівалентності pH=7 (нейтральне середовище). Крива симетрична відносно лінії нейтральності.

Для фіксації точки еквівалентності можна використати індикатори: метиловий червоний, фенолфталеїн, бром тимоловий синій (рис. 10.2).

10.4.2. Титрування слабких протолітів

Алгоритм розрахунку кривої титрування слабкої кислоти розчином луку

1. Розрахунок pH вихідного розчину слабкої кислоти ($f = 0$),

$$pH = \frac{1}{2}pK_A - \frac{1}{2} \lg C_0.$$

2. Інтервал кривої до т.е. ($f < 1$) обумовлений існуванням суміші недотитрованої кислоти та її солі NaA, тобто буферного розчину:

$$pH = pK_A + \lg \frac{[B]}{[HA]},$$

де [B] – концентрація A^- , [HA] – недотитрована частка кислоти HA.

$$[HA] = \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T}; \quad [B] = C_T V_T = C_0 V_T$$

$$pH = pK_A - \frac{C_o V_o - C_T V_T}{V_o + V_T} = pK_A - \lg \frac{1-f}{f}; \quad pH = pK_A - \lg \frac{1-f}{f};$$

3. В т.е. $f = 1$, розчин містить сіль, утворену слабкою кислотою та лугом NaOH. Сіль гідролізує за аніоном. Тобто маємо розчин дуже слабкої основи:

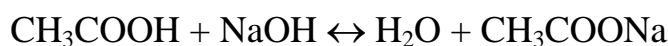
$$pOH = \frac{1}{2}pK_B - \frac{1}{2}\lg C_B = \frac{1}{2}pK_B - \frac{1}{2}\lg \frac{C_o V_T}{V_o + V_T}; \quad pH = pK_W - pOH; \quad \text{в т.е. } V_o = V_T$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_B + \frac{1}{2}\lg \frac{C_o V_T}{2V_o} = 14 - \frac{1}{2}(14 - pK_A) + \frac{1}{2}\lg \frac{C_o}{2}.$$

4. Після т.е. pH розчину обумовлений надлишком NaOH. Розрахунок такий же, як і для випадку титрування HCl.

Крива титрування слабкої кислоти сильною основою.

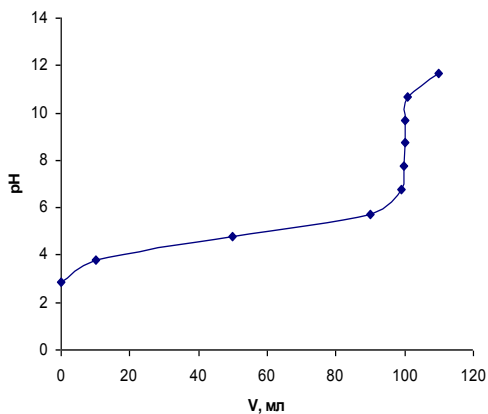
Розрахуємо криву титрування 100 мл 0,1М CH₃COOH 0,1М розчином NaOH



Момент титрування	Додано NaOH, мл	Склад розчину	$\frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}}$	Розрахунки	pH
До початку титрування	0	CH ₃ COOH	-	$pH = \frac{1}{2} pK_{HAc} - \frac{1}{2} \lg C_{HAc} = \frac{4,76}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,88$	2,88
До т.е.	10	CH ₃ COOH+ CH ₃ COONa (буферна суміш)	90:10	$pH = pK_{HAc} - \lg \frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}} = 4,76 - \lg \frac{90}{10} = 3,81$	3,81
	50		50:50	$pH = 4,76 - \lg \frac{50}{50} = 4,76$	4,76
	90		10:90	$pH = 4,76 - \lg \frac{10}{90} = 5,71$	5,71
	99		1:99	$pH = 4,76 - \lg \frac{1}{99} = 6,76$	6,76
	99,9		0,1:99,9	$pH = 4,76 - \lg \frac{0,1}{99,9} = 7,76$	7,76
В т.е.	100	CH ₃ COONa (сіль яка гідролізує) pH>7	-	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HAc} + \frac{1}{2} \lg C_{NaAc} = 7 + \frac{4,76}{2} - \frac{1}{2} \lg \frac{0,1 \cdot 100}{200} = 7 + 2,38 - 0,65 = 8,73$	8,73
Після т.е.	100,1	CH ₃ COONa і надлишок NaOH	-	$[OH^-] = \frac{0,1 - 0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5}; [H^+] = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-10}$	9,7
	101		-	$[OH^-] = \frac{1 - 0,1}{201} = 4,97 \cdot 10^{-4}; [H^+] = \frac{10^{-14}}{4,97 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-11}$	10,7
	110		-	$[OH^-] = \frac{10 - 0,1}{210} = 4,76 \cdot 10^{-3}; [H^+] = \frac{10^{-14}}{4,76 \cdot 10^{-3}} = 2,1 \cdot 10^{-12}$	11,67

Висновки

pH в т. е. > 7, що обумовлено гідролізом солі CH₃COONa.



Крива титрування слабкої кислоти сильною основою

Стрибок титрування складає 7,8-9,7.

Чим менше константа дисоціації тим менше стрибок титрування. Якщо $K_d < 10^{-9}$ стрибка титрування на кривій не спостерігається.

Фактори, що впливають на величину стрибка титрування.

1) Концентрація протолітів (чим менше концентрація, тим менше стрибок титрування).

2) Константа дисоціації слабких протолітів (чим менше константа дисоціації тим менше стрибок титрування).

3) Температура (в зв'язку зі збільшенням іонного добутку води з підвищенням температури). Так, наприклад, стрибок титрування сильної кислоти сильною основою при 22°C складає 4,3-9,7, а при 80°C 4-8,6, тому що

$$80^\circ\text{C} \quad K_{\text{H}_2\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-13} \quad \text{pH}_{\text{т.е.}} = -\lg \sqrt{2,4 \cdot 10^{-13}} = 6,3 \quad \text{pH}_{\text{після т.е.}} = -\lg \frac{2,4 \cdot 10^{-13}}{1 \cdot 10^{-4}} = 8,6.$$

10.4.3. Титрування багато основних кислот

На кривій титрування багато основних кислот спостерігається декілька стрибків, при умові, що $K_1/K_2 > 10^4$.



$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{7,6 \cdot 10^{-3}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,2 \cdot 10^5$$



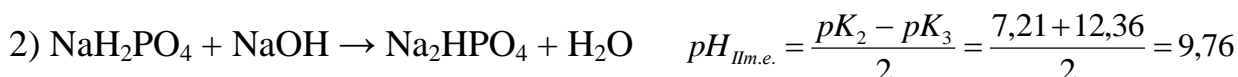
$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{4,4 \cdot 10^{-13}} = 1,4 \cdot 10^5$$



Розрахуємо pH в точках еквівалентності:



(індикатор – метиловий оранжевий)



(індикатор – фенолфталеїн)

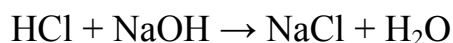


$$\text{pH}_{\text{т.е.}} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_3 + \frac{1}{2} \lg C = 7 + \frac{12,36}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 12,68$$

В I т.е. H_3PO_4 титрується як одноосновна кислота ($1/z=1$)

П т.е. – як двохосновна ($1/z=1/2$)

Безпосередньо H_3PO_4 як трьохосновну кислоту відтитрувати не можливо, так як $K_3=4,4 \cdot 10^{-13}$ (можна якщо $K_d > 10^{-9}$), тому визначення проводять непрямими методами, наприклад, заміщення.



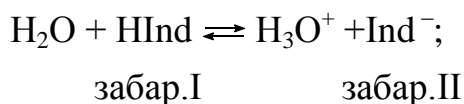
При заміщенні фосфат-аніону на хлорид-іон утворюється сильна хлоридна кислота, яку відтитрують лугом.

10.5. Кислотно–основні індикатори. Загальна характеристика.

Вимоги до індикаторів

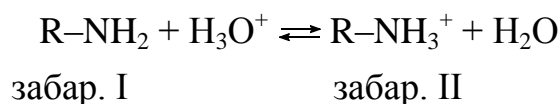
Більшість кислот і основ, які визначають або використовують в якості титрантів, є безбарвними і реакції між ними не супроводжуються яскравими зовнішніми ефектами. Це потребує знаходження способів визначення точки еквівалентності при титруванні. Одним із таких способів є застосування спеціальних забарвлених сполук, які називають *індикаторами*.

Індикатори - це речовини, які змінюють забарвлення в певному інтервалі рН. Як правило, це слабкі органічні кислоти, основи чи амфоліти. Властивості кислотних індикаторів характеризуються рівновагою:



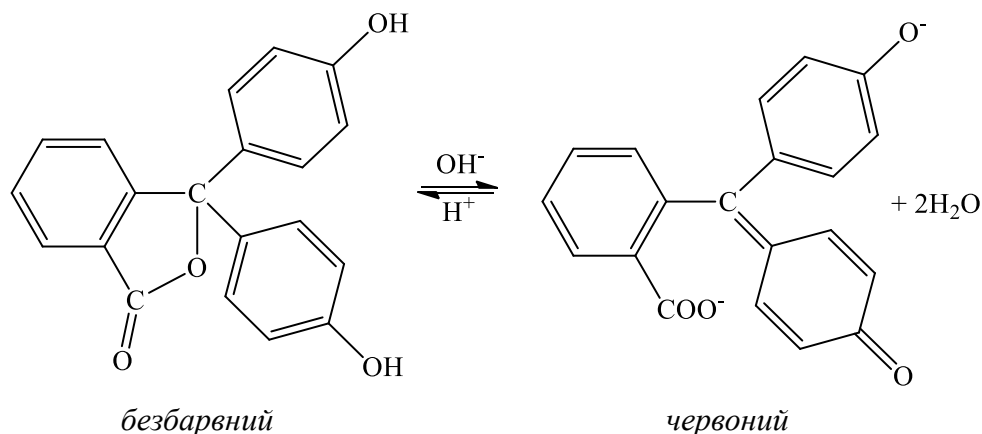
При цьому недисоційовані молекули і іони мають різне забарвлення. Так пояснювала зміну забарвлення *іонна теорія* індикаторів Оствальда. Але з позиції цієї теорії не можна пояснити причину зміни забарвлення HInd і Ind^- . Тому поведінка індикаторів тепер доповнюється *хромофорною теорією*, відповідно до якої зміна забарвлення пов'язана зі зміною їх структури при дії H_3O^+ чи OH^- . При цьому утворюються хромофорні групи за рахунок перерозподілу електронної густини, які їй відповідають за появу забарвлення.

Для індикаторів типу амфолітів, а також основних індикаторів характерна наявність в структурі молекули аміної групи $-\text{NH}_2$. Такі індикатори за своїми кислотно-основними властивостями є похідними амоніаку і в загальному вигляді зображуються формулою $\text{R} - \text{NH}_2$, де R – органічний радикал. Зміна забарвлення цих індикаторів обумовлена порушенням рівноваги



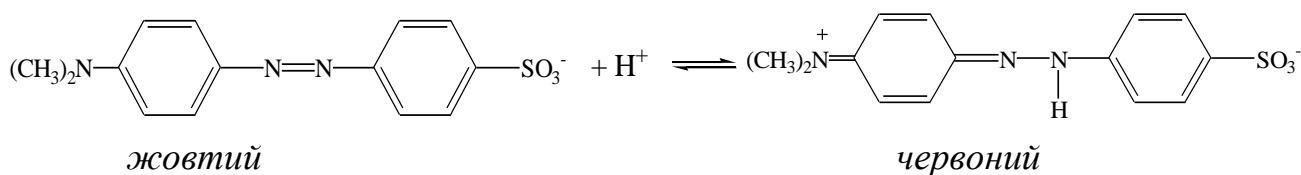
Зміну будови індикаторів під час переходу з молекулярної (кислотної чи основної) в іонну (сольову) форму розглянемо на прикладі фенолфталеїну і метилового оранжевого.

Фенолфталеїн є сполукою кислотного характеру. Його молекула містить дві фенольні гідроксильні групи, атоми водню яких заміщуються на іони металу (Na^+) в лужному середовищі з утворенням солі.



У сильно лужному середовищі ($\text{pH} \approx 13,5-14$) за рахунок утворення хромофору фенолфталеїн забарвлюється в червоний колір, а в кислому він безбарвний.

Метилевий оранжевий є індикатором амфотерного характеру і в розведеному водному (а також у лужному) розчині перебуває у вигляді натрієвої солі диметиламіноазобензолсульфоїкислоти. При підкисленні розчину до $\text{pH} \approx 3$ відбувається зміна будови молекули індикатора з утворенням хромофора з ланцюгом подвійних зв'язків, який обумовлює забарвлення:



Кисотно – основні індикатори бувають одно- і двоколірні. Одноколірні індикатори мають забарвлення лише однієї, як правило, іонної (сольової) форми. Так, фенолфталеїн в недисоційованій формі – безбарвний, а в іонній – забарвлений в червоний колір.

Молекулярна і іонна форми двоколірних індикаторів мають різне забарвлення. Більшість кислотно-основних індикаторів – двоколірні.

Кисотно-основні індикатори повинні задовольняти наступним вимогам:

- а) забарвлення різних форм індикатора повинно характеризуватися високою інтенсивністю і різко відрізнятися між собою;
- б) зміна забарвлення індикатора повинна відбуватися в вузькому інтервалі значень рН;
- в) зміна забарвлення індикатора повинна відбуватися при додаванні малої кількості лугу або кислоти;
- г) процес зміни забарвлення індикатора повинен бути зворотнім.

10.5.1. Інтервал переходу забарвлення індикаторів

При поступовій зміні рН розчину забарвлення індикатора змінюється досить різко у деякому інтервалі значень рН розчину. Цей інтервал називається інтервалом переходу забарвлення індикатора.

Дисоціація $HInd$ у водному розчині продукує H_3O^+ і Ind^-

$$HInd + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ind^- ;$$

$$K_{HInd} = \frac{[H_3O^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]} ; \quad [H_3O^+] = K_{HInd} \cdot \frac{[HInd]}{[Ind^-]} ;$$

$$pH = pK_{HInd} - \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \quad (10.1)$$

де $HInd$, Ind^- – молекулярна і іонна форми індикатора, які мають різне забарвлення.

В яких же межах рН змінюється забарвлення індикатора в розчині? Це можна розрахувати за наведеним вище рівнянням. Людське око спроможне бачити один колір у присутності іншого, коли його в десять разів більше ніж другого. Тобто ми можемо побачити зміну забарвлення розчину лише в тому випадку, коли концентрація однієї із форм індикатора буде більше другої в 10 разів. Підставивши ці значення концентрацій різних форм індикатора в рівняння (10.1), одержимо:

$$pH_1 = pK_{HInd} - \lg 10/1 = pK_{HInd} - 1 - \text{бачимо колір } HInd;$$

$$pH_2 = pK_{HInd} - \lg 1/10 = pK_{HInd} + 1 - \text{бачимо колір } Ind^-.$$

Таким чином, в інтервалі рН від $pK_{HInd} - 1$ до $pK_{HInd} + 1$ спостерігається змішане забарвлення обох форм індикатора, а за межами цього інтервалу – чисте забарвлення однієї із форм. Отже, інтервал переходу забарвлення індикатора дорівнює:

$$\Delta pH = pK_{HInd} \pm 1$$

Для переважної більшості індикаторів інтервал переходу забарвлення знаходиться в межах двох одиниць рН. Проте, інтервал переходу забарвлення не є цілком точною характеристикою. Він залежить від різної інтенсивності забарвлення обох форм і від сприйнятливості ока до різних кольорів. Але знання інтервалу переходу потрібне для вибору індикатора при титруванні. З практичної точки зору, чим вузьчий інтервал переходу, тим інтенсивнішим є індикатор.

На положення і величину інтервалу переходу забарвлення індикатора ΔpH впливають всі ті фактори, від яких залежить константа дисоціації індикатора, а саме:

- іонна сила μ ;
- температура (пов'язано зі збільшенням при нагріванні іонного добутку води);
- природа розчинника (в присутності органічних розчинників зменшуються величини констант дисоціації індикаторів кислот і основ);
- сторонні речовини (наприклад, білкові речовини і колоїдні системи).

10.5.2. Показник титрування. Вибір індикатора

В об'ємному аналізі часто зручніше характеризувати індикатор не інтервалом переходу, а показником титрування. У межах інтервалу переходу забарвлення індикатора можна знайти значення рН, при якому спостерігається найбільш різка зміна забарвлення індикатора. Це значення рН називається показником титрування і позначається символом pT .

При титруванні аналітик додає робочий розчин доти, поки не помітить саме цієї різкої зміни забарвлення. Отже, величина pT визначає рН кінця титрування. Величина pT близька до pK_{HInd} і знаходиться приблизно всередині інтервалу переходу. Крім того вона мало залежить від концентрації індикатора, тому що зміна забарвлення обумовлена різкою зміною співвідношення двох форм, які мають різний колір.

В таблиці 10.1 наведені характеристики деяких кислотно-основних індикаторів.

При кислотно-основному титруванні індикатор вибирають таким чином, щоб його pT співпадав чи був близьким до рН в точці еквівалентності, або щоб pT чи інтервал переходу забарвлення індикатора ΔpH знаходився в межах стрибка на кривій титрування.

Слід зауважити, що практично неможливо підібрати індикатор, який би змінював своє забарвлення точно в точці еквівалентності. Тому точку кінця титрування, яку визначають за допомогою індикатора, називають кінцевою точкою титрування. Кінцева точка титрування завжди відрізняється від точки еквівалентності. І чим більше відрізняються ці точки між собою, тим більшою буде похибка титрування.

Таблиця 10.1

Характеристики деяких кислотно-основних індикаторів

Індикатор	Інтервал переходу	pK_{Hind}	Зміна забарвлення	pT
Метиловий оранжевий	3,1 – 4,4	3,36	червоне – жовте	4,0
Метиловий червоний	4,4 – 6,2	5,0	червоне – жовте	5,5
Бромтимоловий синій	6,0 – 7,6	7,3	жовте – синє	6,8
Тимоловий синій	8,0 – 9,6	9,2	жовте – червоне	8,4
Фенолфталеїн	8,2 – 9,8	9,53	безбарвне - червоне	9,0

Зміна забарвлення деяких індикаторів не дуже помітна, особливо при штучному освітленні звичайними лампами. Для того щоб зміна забарвлення була більш помітною, застосовують змішані індикатори. Для цього підбирають певну суміш двох індикаторів або змішують індикатор з барвником, забарвлення якого не залежить від рН розчину. Наприклад, при зміні значень рН від 3 до 5 забарвлення метилового оранжевого змінюється від жовтого до червоного. Перехід можна зробити помітнішим, якщо змішати метиловий оранжевий з метиленовим синім, колір якого буде накладатись на колір метилового оранжевого і при рН=5 розчин буде забарвлений в зелений колір (суміш жовтого і синього), а при рН=3 забарвлення буде фіолетовим (суміш червоного і синього). Отже, для цього змішаного індикатора в кінці титрування спостерігається перехід забарвлення розчину від зеленого до фіолетового, що є більш помітним ніж перехід від жовтого до червоного.

10.6. Помилки титрування

При титруванні ми стикаємося з декількома помилками.

Крапельна помилка – перетитровано або недотитровано на 1 краплю. Об'єм однієї краплі 0,01 – 0,02 мл.

Якщо $V(T) = 20$ мл, то крапельна помилка дорівнює $\frac{0,02 \cdot 100}{20(10)} = 0,1 - 0,2\%$.

Таким чином, крапельна помилка складає 0,1-0,2%.

Інша помилка – індикаторна. Вона виникає за рахунок того, що $pT(\text{Ind})$ не співпадає з $pH_{T,E}$. Це систематична помилка, її можна розрахувати. Індикатор треба підбирати так, щоб індикаторна помилка складала $\leq 0,1-0,02\%$. З цією метою необхідно вміти розраховувати індикаторні помилки.

Приклади:

1) HCl титрують NaOH; $V_0(\text{HCl}) = 100$ мл; $C_0(\text{HCl}) = C_0(\text{NaOH}) = 0,1$ н
 $pH_{T,E} = 7$, тобто $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$ моль/л

$pT_{\text{ф.ф.}} = 9$, тобто титрування закінчується при $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9}$ моль/л. Розчин перетитровано, в розчині є надлишок OH^- . Така помилка називається OH – помилкою. Розраховуємо $V(\text{NaOH})$, на який перетитровано вихідний розчин HCl: $pH = 9$, $pOH = 5$, тобто $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ моль/л; $\frac{V(\text{NaOH}) \cdot 0,1}{2V_0} = 10^{-5}$, $V(\text{NaOH}) = 0,02$ мл. Таким чином, розчин HCl перетитровано на 0,02 мл.

OH – помилка складає $\frac{0,02 \cdot 100\%}{V_0} = 0,02\%$, вона сумірна з крапельною, тобто з фенолфталеїном можна титрувати HCl лугом.

2) Такі ж умови, як і в 1 прикладі. Індикатор метилоранж (м.о.), $pT = 4$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{T,E} = 10^{-4}$ моль/л. Розчин недотитровано ($pH_{T,E} = 7$). Така помилка називається H^+ - помилкою.

$\frac{V(\text{HCl}) \cdot 0,1}{2V_0} = 10^{-4}$; $V(\text{HCl}) = 0,2$ мл. H^+ - помилка = $\frac{0,2 \cdot 100\%}{V_0} = 0,2\%$, тобто ця

помилка теж сумірна крапельній, м.о. можна використовувати в цьому титруванні.

3) Титрування оцтової кислоти лугом, $pH_{T,e} = 8,7$;

Розглянемо титрування з індикатором метиловим оранжевим, $pT_{\text{м.о.}} = 4$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$ моль/л у точці еквівалентності, тобто розчин кислоти

недотитрований. Така помилка називається кислотною і розраховується виходячи з рівняння дисоціації кислоти:

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Кислотну помилку можна розглядати як відношення недотитрованої частки ($[CH_3COOH]$) до відтитрованої ($[CH_3COO^-]$):

$$КП = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_A} = \frac{10^{-4}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5.$$

Позначимо відтитровану частку кислоти через x , а недотитровану – $(100-x)$, тоді маємо: $(100-x)/x = 5,5$, $x = 15,4$, тобто відтитровано тільки 15,4% кислоти. Недотитровано 84,6% кислоти. Таким чином, титрувати слабку кислоту лугом з індикатором метиловим оранжевим не можна.

Навпаки, при використанні фенолфталеїну, $pT_{ф,ф} = 9$, $pH = 9$, $pH_{т.е.} = 8,7$. У кінці титрування $pOH = 14 - 9 = 5$, тобто $C(OH^-) = 10^{-5}$ моль/л, об'єм розчину в кінці титрування ≈ 200 мл. Знаходимо концентрацію NaOH, яка дає таку величину pH: $V(NaOH) \cdot 0,1 = 200 \cdot 10^{-5}$, звідки $V(NaOH) = 0,02$ мл. Розчин незначно перетитровано, це OH^- - помилка, вона складає всього 0,02 %.

В таблиці 10.2 наведено помилки титрування кислот різної сили з індикаторами, pT яких відрізняється від $pH_{т.е.}$ на одиницю.

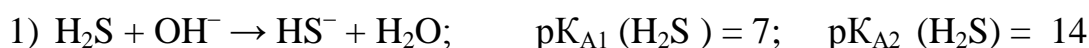
Таблиця 10.2

Залежність індикаторної помилки від K_A при $\Delta = pH_{т.е.} - pT = 1$

Кислота	pK_A	$pH_{т.е.}$	$pT(Ind)$	ПТ, %
HCl	-	7	6	0,001 можна титрувати
CH ₃ COOH	4,8	8,9	7,9	0,1 можна титрувати
HClO	7,6	10,3	9,3	2 не можна титрувати
HVO ₂	9,2	11,1	10,1	12,5 не можна титрувати

Кислоти, які мають $pH_{т.е.} \geq 10$, не можна відтитрувати лугом у водних розчинах, як і основи, для яких $pH_{т.е.} \leq 4$.

Приклади:



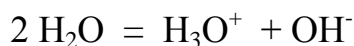
$$pH_{т.е.} = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2} = 10,5, \quad pT(Ind) = 10, \quad \text{розчин недотитрований.} \quad КП = 9 \%, \quad \text{тому}$$

титрувати H_2S у водному розчині не можна.

10.7. Неводне титрування

10.7.1. Властивості неводних розчинників

За протолітичною теорією Бренстеда і Лоурі сила кислот та основ залежить від природи розчинника та його діелектричної проникності. Вода є амфіпротонним розчинником, для яких характерні реакції автопротолізу :

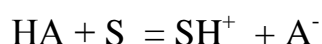


У загальному вигляді для амфіпротонних розчинників маємо наступну схему реакції :



де SH^+ - це сольватований протон або іон ліонію, S^- - іон ліату (для H_2O -іон гідроксонію H_3O^+ та іон гідроксилу OH^-).

В залежності (чи залежно) від кислотних чи основних властивостей амфіпротонний розчинник може проявляти нівелюючу дію на розчинені у ньому кислоти чи основи. Якщо розчинена кислота більш сильний донор протонів, ніж H_3O^+ , реакція



протікає повністю. Це означає, що сила HA нівельована до рівня сили H_3O^+

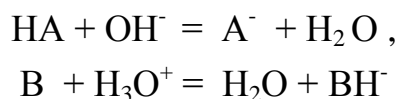
Кислоти HClO_4 , HCl , HNO_3 у водному розчині сильніші за кислотною функцією, ніж H_3O^+ , але їх сила нівельована до сили останнього. Тобто вони проявляють однакову силу у водному розчині, тому суміш HCl і HNO_3 , наприклад, не можна відтитрувати окремо. У менш основному розчиннику - льодяній ацетатній кислоті - HClO_4 сильніша за HCl , тобто цей розчинник проявляє здатність до диференціації сили кислот.

Взагалі при взаємодії протоліту з розчинником перебігають два процеси: перенос протона, який називають іонізацією, а потім процес дисоціації. Ці процеси відображає така схема: $\text{A} + \text{S} \leftrightarrow \text{BSH}^+ \leftrightarrow \text{B} + \text{SH}^+$. Перший процес – це утворення іонної пари BSH^+ , тобто іонізація, другий- це процес утворення іонів, тобто дисоціація. У розчинниках з високою діелектричною проникністю (ДП) переважає друга стадія, тобто протоліт дисоціює практично повністю. Якщо ж ДП низька, обидва процеси можуть бути сумірними.

У більш основному розчиннику, ніж H_2O , наприклад, рідкому NH_3 сила кислот, які в ньому розчинені, нівелюється до сили NH_4^+ , тому ацетатна кислота в рідкому NH_3 стає сильнішою, ніж у воді.

Нівелююча дія води проявляється при розчиненні в ній і лугів. Їх сила, як основ, нівелюється до рівня сили OH^- , на відміну від води рідкий NH_3 є диференціюючим розчинником для сильних основ.

При розчиненні у воді слабких протолітів (кислот чи основ) HA і B реакції обміну протоном перебігають не повністю:

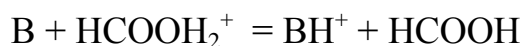


Константи рівноваги наведених реакцій (K_p) мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}K_p &= \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_w}, \\ K_p &= \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_b}{K_w}.\end{aligned}$$

З наведених рівнянь видно, що повнота перебігу реакції обміну протоном залежить як від сили протоліту, так і константи автопротолізу розчинника, а також від його діелектричної проникності. Це свідчить про можливість керування цими процесами. Підбором необхідних розчинників, тобто можливе титрування слабких або суміші близьких за силою протолітів у неводних середовищах.

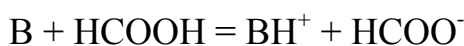
При титруванні слабкої основи B сильною кислотою у безводній мурашиній кислоті маємо рівновагу



Константа цієї рівноваги K_p залежить від співвідношення констант основи у цьому розчиннику та константи автопротолізу розчинника:

$$K_p = \frac{[\text{ВН}^+]}{[\text{B}] \cdot [\text{НСООН}_2^+]} = \frac{K_b^1}{K_s},$$

де НСООН_2^+ - сольватований розчинником протон, аналог H_3O^+ , K_p^1 – константа дисоціації B у мурашиній кислоті:



$$K_b^1 = \frac{[\text{ВН}^+] \cdot [\text{НСОО}^-]}{[\text{B}]}$$

K_s – це константа реакції автопротолізу мурашиної кислоти :



$$K_s = [\text{НСООН}_2^+] \cdot [\text{НСОО}^-]$$

Концентрація розчинника змінюється мало, тому вона не входить в рівняння K_s (табл.10.3).

Таблиця 10.3 Константи автопротолізу деяких розчинників

Розчинник	Формульний вираз K_s	Величина K_s
Вода	$[H_3O^+][OH^-]$	$1 \cdot 10^{-14}$
Мурашина кислота	$[HCOOH_2^+][HCOO^-]$	$5 \cdot 10^{-7}$
Оцтова кислота	$[CH_3COOH_2^+][CH_3COO^-]$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Сульфатна кислота	$[H_2SO_4^+][HSO_4^-]$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Метанол	$[CH_3OH_2^+][CH_3O^-]$	$2,0 \cdot 10^{-17}$
Етанол	$[C_2H_5OH_2^+][C_2H_5O^-]$	$8,0 \cdot 10^{-20}$
Амоніак	$[NH_4^+][NH_2^-]$	$3,0 \cdot 10^{-33}$

Таким чином, розчинник є активним компонентом протолітичних рівноваг, що й дозволяє керувати ними, змінюючи силу кислот та основ. На кислотно-основні властивості протолітів впливає також діелектрична проникність розчинника. При збільшенні діелектричної проникності розчинника константа автопротолізу і дисоціація кислоти нейтрального типу теж збільшуються:

$$pK_s = \text{const} + A/D,$$

де $\text{const} = \lg(K_a/K_s)$, A – це теж постійна величина, D - діелектрична проникність (табл. 10.4).

При титруванні у неводних розчинниках спостерігаються три типи диференціації. Перший тип – зміна відносної сили кислот різної хімічної природи, другий – зміна відносної сили мінеральних кислот у протогенних розчинниках і третій – зміна сили кислот в основних розчинниках. Прикладом першого типу є титрування суміші HCl і $CH_2ClCOOH$ в етанолі, відношення $K_a(HCl) : K_a(CH_2ClCOOH)$ дорівнює у воді $6,3 \cdot 10^2$, а в етанолі – $1,5 \cdot 10^5$. Таку дію проявляють практично всі неводні розчинники.

Приклад другого типу дії, характерного для апротонних розчинників, наведено у табл. 10.4. Діелектрична проникність ацетатної кислоти 6,1, що значно менше, ніж води (78,5), дисоціація сильних мінеральних кислот ослаблюється. Протогенні властивості ацетатної кислоти зменшують силу кислот, які в ній розчинені.

У водному розчині наведені у табл. 10.5 кислоти, як уже згадувалось, проявляють однакову силу. У розчинах основних (протофільних) розчинників сила кислот теж ослаблюється, але значно менше, ніж у ацетатній кислоті, Наприклад, у піридині $pK_a(HClO_4) = 3,2$, а $pK_a(HCl) = 5,4$.

Таблиця 10.4 Залежність pK_a $HClO_4$ від діелектричної проникності неводних розчинників

Розчинник	$HCOOH$	CH_3COOH	$CH_2ClCOOH$	CCl_3COOH
D	57	6,1	20	4,5
1/D	0,02	0,16	0,05	0,22
$pK_a (HClO_4)$	0,028	5,8	1,51	7,7

Таблиця 10.5 Величини pK_a мінеральних кислот у ацетатній кислоті

Кислота	$HClO_4$	HBr	H_2SO_4	HCl	HNO_3
pK_a	5,8	6,4	8,2	8,9	9,4

10.7.2. Застосування неводних розчинників у титриметрії

За допомогою кислотно-основного титрування у неводних розчинниках можна вирішувати декілька завдань: роздільно визначати у суміші кислоти або луги, які у водному середовищі мають приблизно однакову силу, підвищувати точність титрування слабких протолітів, визначати концентрації неводних розчинів кислот та основ без вилучення їх у водний розчин.

Для індикації кінцевої точки титрування у неводних розчинах найкращим є скляний електрод (потенціометричне титрування). Можна використовувати і кислотно-основні індикатори, але не слід чекати аналогічного ефекту в порівнянні з водними розчинами. Індикатор підбирається експериментально у кожному конкретному випадку.

Титрування двох або декількох кислот можливе в неводних розчинниках з достатньою точністю. Наприклад, можна визначати у суміші HCl та $CH_2ClCOOH$ у кетонах, спиртах тощо.

У неводних розчинниках визначають суміші органічних кислот, необхідність у цьому виникає у контролі процесів синтезу органічних речовин, аналізі лікарських препаратів тощо. Роздільне титрування двох кислот можливе, якщо їх pK_a відрізняються не менше, ніж на дві одиниці.

При титруванні слабких кислот та основ у водному розчині спостерігаються великі похибки або титрування зовсім неможливе. Ацетатна кислота титрується у водному розчині з помилкою 0,1 % ($pK_a = 4,8$), а борну кислоту ($pK_a = 9,2$) зовсім не можна від титрувати, помилка сягає 10-12 %.