*Кривые титрования сильных и слабых электролитов. Их назначение и использование.*

В методах, основанных на реакциях кислотно-основного взаимодействия, кривые титрования обычно показывают зависимость рН раствора от объёма добавленного титранта. Для построения кривой титрования рассчитывается значение рН: 1) до точки эквивалентности (т. э.); 2) в т. э. и 3) после т. э.

***Кривая титрования сильного электролита. Титрование сильной кислоты сильным основанием. Протяжённость и величина скачка титрования. Примеры расчётов.***Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл о,1 М HCl раствором 0,1 М NaOH при комнатной температуре. Для простоты расчёта допустим, что объём раствора при титровании не изменяется[[1]](#footnote-1)\* и разница между концентрацией и активностью ионов несущественна. Расчёт кривой титрования начинается с расчёта рН исходного титруемого раствора. Сильные кислоты и основания (щёлочи) в водном растворе диссоциированы нацело, поэтому концентрация ионов Н+  будет равна концентрации HCl, т. е. 0,10М, и, следовательно, рН 1,00. Значение рН раствора HCl до точки эквивалентности будут определятся концентрацией неоттитрованной кислоты. При добавлении 10,0 мл щёлочи в реакцию вступает 10% кислоты в растворе остаётся 90% неоттитрованной HCl. Концентрация ионов водорода в этом растворе буде [H+] = 0,1 . 0,9 = 0,09 моль/л, т. е. . При объёме добавленной щёлочи 90,0 мл в растворе останется 10% первоначального количества кислоты, т. е. [H+] = 0,1 . 0,1 = 1,0 . 10-2 моль/л и рН = 2,00. При введении 99,0 мл щёлочи в растворе будет [H+] = 0,1 . 0,01 = 1,0 . 10-3 моль/л и рН = 3, а если добавить 99,9 мл, то [H+] = 0,1 . 10-3 = 1,0 . 10-4 моль/л и рН 4,00. В точке эквивалентности, когда вся кислота полностью прореагирует со щёлочью, рН раствора определяется автопротолизом растворителя (воды) и становится равным 7,00.

После точки эквивалентности рН раствора будет определятся количеством добавленной щёлочи. Концентрация ОН—ионов растёт пропорционально количеству добавленного NaOH. Если добавляется 0,1 мл NaOH, то [OH-] = 0,1 . 10-3 = 1,0 . 10-4 моль/л,  и рН = 10,00. При добавлении 1,0 мл щёлочи [OH-] = 0,1 . 10-2 = 1,0 . 10-3моль/л; [H+] = 1,0 . 10-14/(1,0 . 10-3) = 1,0 . 10-11моль/л и рН = 11,0.

Результаты проведённых расчётов представлены в табл. 4.1.

По этим данным строим кривую титрования в координатах

рН – *V*(NaOH) (рис. 4.1). Прямую, параллельную оси абсцисс и при рН 7,0 пересекающую ось ординат, называют линией *нейтральности*. Прямую, параллельную оси ординат и пересекающую ось абсцисс при *V*(NaOH) = 100,0 мл, называют линией *эквивалентности*: левее этой прямой находятся растворы, содержащие избыток кислоты, правее – избыток щёлочи. Точку пересечения кривой титрования с линией эквивалентности называют *точкой эквивалентности*, а пересечение кривой титрования с линией нейтральности называют *точкой нейтральности*. Как видно, при титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности и точка нейтральности совпадают.

Т а б л и ц а 4.1. **Изменение рН при добавлении 0,1 М NaOH к 100,0 мл 0,1 М HCl**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Добавлено  0,1 М  NaOH, мл | [H+] | рН | Добавлено  0,1 М  NaOH, мл | [H+] | рН |
| 0,0 | 0,100 | 1,00 | 99,9 | 1,0 . 10-4 | 4,00 |
| 10 | 0,090 | 1,05 | 100,0 | 1,0 . 10-7 | 7,00 |
| 50,0 | 0,050 | 1,30 | 100,1 | 1,0 . 10-10 | 10,00 |
| 90,0 | 0,010 | 2,00 | 101,0 | 1,0 . 10-11 | 11,00 |
| 99,0 | 1,0 . 10-3 | 3,00 |  |  |  |

Общий вид кривой титрования довольно своеобразен. В начале титрования рН изменятся очень медленно. Кривая показывает, в частности, что, если оттитровать половину имеющегося количества кислоты (*V*(NaOH) = 50,0 мл), рН раствора изменится всего на 0,3 единицы по сравнению с исходным (от 1,00 до 1,30), если оттитровать 90%, то и тогда уменьшение рН составит лишь одну единицу. С уменьшением концентрации оставшейся кислоты

|  |
| --- |
|  |
| **Рис. 4.1.** Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH |

изменение рН при титровании становится более резким. Оттитровывание кислоты от 90 до 99% вызывает изменение рН уже на единицу (от 2,00 до 3,00). Также на единицу (от 3,00 до 4,00) возрастает рН при оттитровывании от 99 до 99,9%, т. е. на 0,9%. Титрование последней 0,1% кислоты приводит к изменению рН на целых 3 единицы (от 4,00 до 7,00). Введение избытка в 0,1% NaOH по сравнению с эквивалентным количеством вызывает изменение рН также на 3 единицы, и рН раствора становится равным 10,00.

|  |
| --- |
| Резкое изменение рН в области точки  эквивалентности называют скачком титрования |

Это наиболее существенная часть кривой титрования, так как по скачку титрования производится выбор индикатора для данного титрования и решаются некоторые другие вопросы. Область резкого изменения рН определяется константой равновесия реакции, протекающей при титровании, и концентрацией реагентов. Количественная оценка скачка устанавливается аналитиком в зависимости от заданной точности анализа. Погрешность обычно не превышает ± 0,1%.

*Протяжённость и величина скачка титрования. Примеры расчётов.* Расчёты показывают, что величина скачка титрования зависит от концентрации реагирующих веществ. Чем меньше концентрация реагентов, тем меньше скачок титрования. На рис. 4.1. пунктиром нанесена кривая титрования 100,0 мл 0,01 М HCl раствором NaOH такой же концентрации. Скачок титрования в этом случае составляет только 4 единицы рН (отрН 5,00 до рН 9,00).

Кривая титрования *сильного основания сильной кислотой* рассчитывается аналогично и представляет собой зеркальное изображение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием (рис. 4.2).

|  |
| --- |
|  |
| **Рис. 4.2.** Кривая титрования 100,0 мл 0,1М NaOH 0,1М раствором HCl |

1. \* Чтобы учесть изменение концентрации веществ при титровании за счёт увеличения объёма раствора, следует вычисленное значение концентрации умножить на коэффициент , где V – объём добавленного титранта. [↑](#footnote-ref-1)