*Кривая титрования слабого электролита. Кривая титрования слабой одноосновной кислоты сильным основанием.* Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,1 М СН3СООН раствором 0,1 М NaOH.

В начальной точке кривой титрования рН раствора будет определяться диссоциацией уксусной кислоты:

|  |
| --- |
| СН3СООН + Н2О = СН3СОО- + Н3О+ |

или упрощённо

|  |
| --- |
| СН3СООН = СН3СОО- + Н+ |

Расчёт равновесия в растворе слабой одноосновной кислоты см. гл. II. Согласно уравнению (2.15) ;  и .

При добавлении в этот раствор гидроксида натрия в результате реакции появится эквивалентное количество ацетат-иона, который в смеси в уксусной кислотой образует ацетатный буферный раствор. Концентрацию ионов водорода в этом растворе, а также всю ветвь кривой титрования до точки эквивалентности можно рассчитать по формуле (2.40) или более точно по формуле

|  |  |
| --- | --- |
| или | (4.8) |

Если добавим в раствор 9,0 мл 0,1 М NaOH, то в результате реакции концентрация уксусной кислоты упадёт до ~ 0,091 моль/л и в растворе появятся ацетат-ионы концентрации ~ 0,009 моль/л. Концентрация ионов водорода в этом растворе будет: , откуда .

При добавлении 50,0 мл щёлочи прореагирует 50% уксусной кислоты. Следовательно, в растворе останется 0,05 моль/л недиссоциированных молекул кислоты и 0,05 моль/л ацетат-ионов.

Подставив эти значения в расчётную формулу, можно рассчитать концентрацию ионов водорода в растворе , и . Добавление 91,0 мл щёлочи приводит к появлению в растворе 0,091 моль/л ацетат-ионов и уменьшению концентрации недиссоциированной уксусной кислоты до 0,009 моль/л. Подставив равновесные концентрации в расчётную формулу при условии [H+] << 0,009, получим . и . Если добавить 99,0 мл NaOH, то концентрация ацетат-ионов возрастёт до ~ 0,099, а концентрация молекул уксусной кислоты упадёт до ~ 1,0 . 10-3 моль/л. По аналогии с предыдущим расчётом получим  и

рН 6,76.

При добавлении 99,9 мл NaOH в растворе останется только 0,1% первоначального количества уксусной кислоты и её концентрация будет 0,1 . 10-3 = 1,0 . 10-4 моль/л, а с учётом диссоциации [CH3COOH] = 1,0 . 10-4 – [H+]. Концентрация ацетат-ионов в этом растворе с погрешностью 0,1% будет равна 0,1 моль/л, а ионов водорода составит  и рН 7,76.

Эквивалентное количество щёлочи (100,0 мл NaOH) приведёт к образованию в растворе 0,1 моль/л ацетат-ионов. Ацетат-ион, являясь слабым основанием, сообщает раствору щелочную реакцию:

|  |
| --- |
| СН3СОО- + НОН = СН3СООН + ОН- |

Константа основности ацетат-иона:

|  |
| --- |
| . |

По формуле  находим

.

Отсюда

|  |
| --- |
| и . |

После точки эквивалентности рН раствора определяется количеством добавленной щёлочи. Избыток щёлочи в 0,1 мл при разбавлении до 100,0 мл создаёт в растворе концентрацию ионов

|  |
| --- |
| , т. е. *рН 10,0* |

При избытке NaOH в 1,00 мл концентрация ионов [OH-] в растворе будет  и рН 11,00.

Результаты проведённых расчётов представлены в табл. 4.2.

Построенная по этим данным кривая титрования уксусной кислоты раствором NaOH представлена на рис. 4.3. Как видно рН раствора до точки эквивалентности изменяется плавно, хотя и с более высоким угловым коэффициентом, чем при титровании сильной кислоты. Линия нейтральности пересекается с кривой титрования ещё до точки эквивалентности. В области точки эквивалентности (± 0,1%) наблюдается скачок титрования от рН 7,76 до рН 10,00, а точка эквивалентности находится при рН 8,88. Характерной особенностью кривых титрования слабых одноосновных кислот является несовпадение точки эквивалентности с точкой нейтральности и расположение точки эквивалентности в щелочной области, так как в точке эквивалентности образуется основание, сопряжённое с тируемой кислотой. Скачок титрования 0,1 М СН3СООН намного меньше, чем хлороводородной или другой сильной

кислоты, и составляет всего 2,3 единицы рН вместо 6 единиц при титровании 0,1 М HCl. С уменьшением концентрации кислоты и увеличением температуры скачок уменьшается. Он уменьшается также с уменьшением константы диссоциации кислоты.

Т а б л и ц а 4.2. **Изменение рН при добавлении 0,1 М NaOH к 10,0 мл М СН3СООН**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Добавлено  0,1 М NaOH | [CH3COOH] | [CH3COO-] | [H+] | pH |
| 0,0 | 0,09868 | 1,32 . 10-3 | 1,32 . 10-3 | 2,88 |
| 9,0 | 0,91 | 0.009 | 1,74 . 10-4 | 3,76 |
| 50,0 | 0,050 | 0,050 | 1,74 . 10-5 | 4,76 |
| 91,0 | 0,009 | 0,091 | 1,74 . 10-6 | 5,76 |
| 99,0 | 0,001 | 0,099 | 1,74 . 10-7 | 6,76 |
| 99,9 | 1,0 . 10-4 | 0,0999 ~ 0.1 | 1,74 . 10-8 | 7,76 |
| 100,0 | 7,60 . 10-6 | 0,1 | 1,32 . 10-9 | 8,88 |
| 100,1 | – | 0,1 | 1,00 . 10-10 | 10,0 |
| 101,0 | – | 0,1 | 1,00 . 10-11 | 11,0 |

|  |
| --- |
|  |
| **Рис. 4.3.** Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М СН3СООН 0,1 М раствором NaOH |

*О возможностях использования кислотно-основного титрования.* Методы кислотно-основного титрования применяют в контроле производства в химической и текстильной промышленности, технологии пластмасс и волокон, удобрений, в гидро- и электрометаллургии и т. д.

Методами кислотно-основного титрования определяют концентрацию сильных и слабых кислот и оснований, в том числе многих солей, которые рассматриваются как заряженные кислоты и основания. Возможно также определение веществ, не обладающих кислотно-основными свойствами, но вступающих в реакцию с кислотами и основаниями. Объектами анализа являются неорганические и органические оксиды и кислоты – азотная, серная, хлороводородная, фтороводородная, фосфорная, уксусная, щавелевая, салициловая и другие, неорганические и органические основания – оксиды и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, аммиак, амины, аминокислоты, аминоспирты и т. д. Анализируются карбонаты, фосфаты, пирофосфаты, цианиды, сульфиды, бораты и соли многих других кислот. Содержание этих веществ обычно определяется методами прямого титрования, хотя в некоторых случаях используют методики обратного титрования и по замещению.