## Кислотно-основное титрование (протолитометрия)

Протолитометрия - это раздел титриметрии с использованием кислотно-основной реакции (реакции нейтрализации). Название этот раздел получил от протолитической теории кислот и оснований.

Протолиметрию подразделяют на ацидиметрию (от лат. аcidum - кислота) и алкалиметрию (от лат. alcalum - щелочь). В ацидиметрии в качестве рабочего раствора используют титрованные растворы сильных кислот, а в алкалиметрии - щелочей.

Прямым титрованием в протолиметрии определяют концентрацию кислоты или основания, или содержание элементов, образующих растворимые кислоты и основания (например фосфора в виде фосфорной кислоты и т.п.). Обратным или косвенным титрованием находят содержание некоторых солей. Например, для определения содержания NH4+ в NH4Cl обратным титрованием можно добавить к анализируемому раствору точно отмеренный избыток стандартного раствора NaOH, нагреть смесь до полного удаления NH3, а затем остаток раствора NaOH оттитровать кислотой в присутствии метилового оранжевого. Косвенный вариант титрования NH4+ можно осуществить формальдегидным методом, заместив ионы NH4+ эквивалентным количеством Н+ - ионов реакцией раствора NH4Cl с избытком формальдегида по реакции

NH4Cl + 6CH2O  (CH2) 6N4 + HCl + 6H2O

Содержание NH4+ находят по результатам алкалиметрического титрования заместителя, т.е. HCl.

Протолиметрическое титрование в основном проводят в водной среде, но существует и неводный вариант. В последнем случае, подобрав соответствующий растворитель, можно направленно изменять силу растворенных в нем кислот и оснований, превращать соли в кислоты и основания и т.д. Например, HCN в водном растворе - слабая кислота, а в среде сжиженного аммиака - сильная, мочевина в растворе безводной СН3СООН - сильное основание, а в сжиженном аммиаке - кислота и т.п. Поэтому применение неводного титрования делает возможным титрование очень слабых кислот и оснований, различных смесей солей с близкими свойствами, смесей солей с кислотами и основаниями, определение нерастворимых в воде и разлагаемых ею соединений.

В зависимости от относительной силы кислот и оснований различают четыре основных случая протолиметрического титрования, каждый из которых моделируется соответствующей ТКТ: I - сильную кислоту титруют сильным основанием; II - сильное основание титруют сильной кислотой; III - слабую кислоту титруют сильным основанием; IV - слабое основание титруют сильной кислотой.

Построенная в координатах “pH - V” или “pH - ” протолитическая ТКТ имеет вид графика с одним или несколькими S-образными переходами, каждый из которых отвечает одному или нескольким скачкам титрования. Принципиальное значение имеют точки пересечения графика ТКТ с линиями нейтральности и эквивалентности. Линия, параллельная оси абсцисс и проходящая через значение рН, равное 7, называется линией нейтральности, а точка ее пересечения с ТКТ - точкой нейтральности (ТН). Линия, параллельная оси ординат и проходящая через значение эквивалентного объема титранта, называется линией эквивалентности, а точка ее пересечения с ТКТ - точкой эквивалентности (ТЭ).

Рассмотрим расчет точек в характерных областях каждой из ТКТ, относящихся к четырем основным случаям протолиметрии в водной среде. Расчетные формулы получают, рассматривая химические равновесия, устанавливающиеся в каждый момент титрования.

I MOH сил. осн-е, с(МОН)

НА сил. к-та, с(НА)

с(МОН) = с(НА)

1. До начала титрования в титруемом растворе только сильная кислота HA. Так как НА сильная кислота и диссоциирует нацело, то [Н+] = с(НА), и рН = - lg [Н+]  рН = - lg c(НА).

2. При титровании до ТЭ в растворе преобладают Н+ - ионы, недотитрованной НА, так как все добавляемые с титрантом ОН - ионы связываются в воду: НА + МОН МА + Н2О, поэтому с учетом разбавления титруемого раствора в ходе титрования



3. В ТЭ реакция нейтрализации закончилась. Титруемый раствор содержит только соль МА и воду. Соль МА - соль сильной кислоты и сильного основания, следовательно, негидролизуется и, как и вода, обеспечивает нейтральность раствора (рН = 7).

4. При титровании после ТЭ избыток МОН приводит к щелочной среде титруемого раствора, поэтому с учетом разбавления:

но так как

,



то ТКТ для I-случая имеет вид, изображенный на рис.1.7.1 сплошной линией.

ТКТ данного типа имеет зеркально-симметричный график относительно линии нейтральности и эквивалентности. ТЭ и ТН совпадают.д.ля регистрации ТЭ подходят и фенолфталеин, и метиловый оранжевый.

II HA сил. к-та, с(НА)

МОН сил. осн., с(МОН)

с(НА) = с(МОН)

Расчет точек ТКТ проводят по формулам, выведенным аналогично случаю I:



1. До титрования.



2. До ТЭ.



3. В ТЭ.



4. После ТЭ.

Для ТКТ этого типа справедливы все положения, изложенные для случая I, с той лишь разницей, что ход кривой обратный - из щелочной области в кислую (см. рис.1.7.1, пунктирная линия). Для регистрации ТЭ подходят оба индикатора.

III MOH сил. осн., с(МОН)

НАn сл. к-та, с(НАn)

с(НАn) = с(МОН)

1. До титрования в растворе - только слабая кислота НАn, диссоциирующая частично: НАn  H+ + An-

По ЗДМ, но так как



и по уравнению диссоциации ,



то

2. До ТЭ в растворе смесь из непрореагировавшей кислоты НАn и образовавшейся соли МАn - это буферный раствор, для которого



Буферный раствор препятствуе резкому изменению рН при добавлении титранта и приводит к более пологому ходу ТКТ, чем в I.

3. В ТЭ в растворе только соль слабой кислоты и сильного основания МАn, которая подвергается гидролизу, создавая щелочную среду раствора:

или в ионной форме



Для этого химического уравнения:



Так как, а, то

после подставки [OH-] в КР получим:

следовательно, в Кгидр.

В последнем равенстве [HAn] = [OH-], что следует из уравнения для гидролиза соли МАn, кроме того, можно считать, что [A-]  c [MAn].

4. После ТЭ среда раствора щелочная, а концентрация ОН - ионов определяется избытком титранта.

Типичная ТКТ для этого случая (рис.1.7.2, сплошная кривая), не симметрична относительно линий нейтральности и эквивалентности, ТЭ и ТН не совпадают, ТЭ лежит в щелочной области выше области нейтральности. Для регистрации ТЭ подходит только фенолфталеин.

IV НА сил. к-та, с(НА)

ВОН сл. осн., с(ВОН)

1. До титрования в растворе только слабое основание ВОН, диссоциирующее по уравнению ВОНВ+ + ОН -

По ЗДМ,

так как, то 

2. До ТЭ в растворе смесь из неоттитрованного слабого основания ВОН и образовавшейся соли ВА - это буферный раствор.

3. В ТЭ в растворе только соль ВА сильной кислоты и слабого основания, гидролизующаяся по уравнению



или в ионном виде.

Это ведет к накоплению Н+ - ионов и кислой среде раствора.

4. После ТЭ среда раствора - кислая, а рН определяется избытком добавленной на ТКТ этого типа представлена пунктирной линией на рис.1.7.2. Она несимметрична относительно линии эквивалентности и нейтральности, ТЭ и ТН не совпадают, ТЭ находится в кислой области. ТКТ имеет более пологий вид по сравнению с II, что объясняется действием образующейся буферной смеси. Фенолфталеин не подходит для регистрации ТЭ.