3.09.24.

35 гр.

Основи техніки лабораторних робіт.

Тема: Поняття про титрування, індикатори.

Титрування

Титрування — хімічний метод об'ємного аналізу — поступове додавання розчину якої-небудь речовини з титром певної концентрації до розчину досліджуваної речовини, кількість якої треба встановити.

Титрування — процес визначення титру досліджуваної речовини. Титрування проводять з допомогою бюреток, заповнених титрантом до нульової відмітки. Титрувати, починаючи від інших відміток, не рекомендується, оскільки шкала бюретки може бути нерівномірною. Заповнення бюреток робочим розчином виробляють через лійку або за допомогою спеціальних пристосувань, якщо бюретка напівавтоматична. Кінцеву точку титрування (Точка еквівалентності) зазвичай знаходять за допомогою відповідного індикатора або інструментально.

Розрізняють типи титрування: пряме, зворотне титрування і титрування замісника (замісникове).

При прямому титруванні до розчину визначуваної речовини (аліквоти або навіски, титрованого розчину) додають невеликими порціям розчин титрант (робочий розчин).

При зворотному титруванні до розчину визначуваної речовини додають спочатку явний надлишок спеціального реагенту і потім титрують його залишок, що не вступив у реакцію.

При титруванні замісника до розчину визначуваної речовини додають спочатку явний надлишок спеціального реагенту і потім титрують один з продуктів реакції між аналізованою речовиною і доданим реагентом.

Титрант (Т) — розчин реагенту, молярна концентрація еквіваленту якого встановлена з великою точністю, називають робочим розчином (стандартним розчином). Аналіт (А) (проба) — розчин в якому визначають концентрацію речовини.

- Калориметричне титрування — титрування, здійснюване в калориметрі, який фіксує криву залежності зміни теплоти від кількості доданого титранту.

- Кислотно-основне титрування Комплексометричне титрування — титрування, в основі якого лежить швидка стехіометрична реакція між бідентантним чи полідентантним лігандом (комплексоном) та йоном металу з утворенням комплексу, константа стабільності якого в даних умовах є високою. Кінцеву точку часто фіксують за допомогою органохромних індикаторів.
- Кондуктометричне титрування (англ. *conductometric titration*) Титрометричний метод, в основі якого лежить вимірювання зміни електричної провідності розчину в залежності від кількості доданого реагенту. Кінцева точка титрування знаходиться на перетині двох прямих ліній, що відповідають частинам кривої титрування(кривої, що описує залежність електричної провідності від об'єму, витраченого на титрування). Перевагою такого способу є можливість титрувати забарвлені розчини, та можливість провести прямі на основі кількох(не багатьох) точок, виміряних поблизу точки хімічної еквівалентності.
- Термометричне титрування — в аналітичній хімії — метод, в якому один реактант (титрант) додається безперервно чи порціями в адіабатичний посуд, де знаходиться аналіт, а для встановлення кінцевої точки титрування використовується

відкладена на графіку викликана реакцією зміна температури, як функція від доданого об'єму.

- Алкаліметричне титрування — кислотно-основне титрування, коли кислоту титрують стандартним розчином лугу.
- Амперометричне титрування — метод аналізу, в якому вимірювані значення струму, що проходить через елемент, відкладаються відносно кількості доданого титранту.
- Ацидиметричне титрування — кислотно-основне титрування, в якому основу титрують стандартним розчином кислоти.

Кислотно-основне титрування

Індикатори. Індикатори кислотно-основного титрування – зазвичай слабкі органічні кислоти або основи, молекулярна форма яких має інше забарвлення, ніж йонна.

$H \rightarrow HIn^{+} + In^{-}$

Залежно від константи дисоціації індикатору розрізняють індикатори сильні, проміжні і слабкі. Сильні індикатори мають константу дисоціації > 10^{-7} і змінюють забарвлення при pH < 7 (лакмус). Слабкі індикатори змінюють забарвлення при pH≈7 (метилоранж). Проміжні індикатори змінюють забарвлення при pH > 7 (фенолфталеїн).

Кислотно-основні індикатори повинні задовольняти такі вимоги:

1. Забарвлення індикатору повинне бути інтенсивним і різним у кислому і лужному середовищі.
2. Зміна забарвлення повинна бути швидкою, чіткою і зворотною.
3. Забарвлення індикатору повинно змінюватися у якомога меншому інтервалі pH розчину (малий інтервал переходу).
4. Індикатор повинен бути чутливим і стабільним, не розкладатися на повітрі, у воді.

Забарвлення індикатору виникає внаслідок дії хромофорних груп. Існують також ауксохромні групи, які самі по собі забарвлення не дають, але можуть змінювати колір забарвлення, яке дають хромофорні групи.

Типи реакцій. Відповідно до сили кислот і основ можливі такі типи кислотно-основної взаємодії:

+

1. Між сильною кислотою і сильною основою: у ТЕ pH = 7 (титрування NaOH HCl). Використовують індикатори, що змінюють забарвлення у інтервалі pH від 4 до 10. Переважно застосовують сильні індикатори, тому що розчинення двоокису вуглецю з повітря даватиме розчину слабкокислу реакцію (наприклад, метилоранж).
2. Між сильною кислотою і слабкою основою: солі сильних кислот і слабких основ гідролізують і дають слабкокислу реакцію. Тому у ТЕ pH < 7 (титрування HCl NH_4OH). Застосовують сильні індикатори (наприклад, метилоранж).
3. Між слабкою кислотою і сильною основою: солі сильних основ і слабких кислот гідролізують і дають слабколужну реакцію. Тому у ТЕ pH> 7 (титрування NaOH CH_3COOH). Застосовують слабкі індикатори (наприклад, фенолфталеїн).
4. Між слабкою кислотою і слабкою основою: солі, що утворюються внаслідок такої взаємодії, дуже сильно гідролізують. Тому у ТЕ pH < 7, якщо кислота дисоціює сильніше, pH > 7, якщо основа дисоціює сильніше, і pH = 7, якщо кислота і

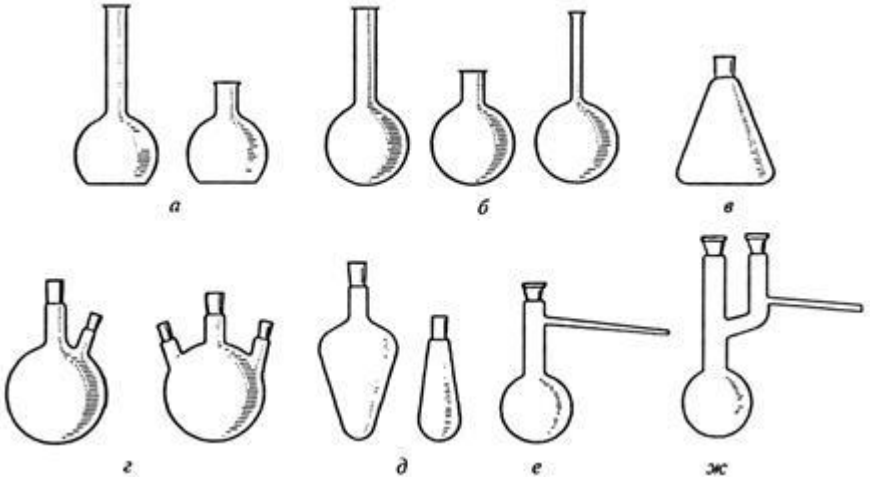
основа дисоціюють однаково.На практиці слабку кислоту не титрують слабкою основою і навпаки, тому що не можливо підібрати відповідний індикатор.

5. Титрування багатоосновних кислот та багатокислотних основ: багатоосновні кислоти та багатокислотні основи нейтралізуються ступінчасто. Тому доцільно використовувати кілька індикаторів, для кожного ступеню. Наприклад, у разі титрування карбонат-аніонів (сильна основа) HCl перехід до гідрокарбонат-йону (слабка основа) визначають за зміною забарвлення фенолфталеїну від фіолетового до безбарвного, а перехід від гідрокарбонат-йону до вугільної кислоти визначають за зміною забарвлення метилоранжу (додають після того, як фенолфталеїн знебарвився) від жовтого до рожевого.
6. суміші кислот чи основ: суміші кислот чи основ титрують подібно до багатоосновних кислот. Якщо кислоти чи основи у суміші різні за силою, кожна з них дає свій перехід pH.

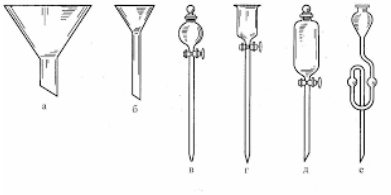
ОСНОВИ ТИТРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ Титриметричний або об`ємний аналіз це частина кількісного аналізу речовин. Титрування – це додавання (приливання) одного розчину до другого.

В титриметричному аналізі використовують різний вимірювальний хімічний посуд. 1) Колби конічні – використовують для титрування. 2) Колби мірні – використовують для виготовлення розчинів точної концентрації. 4) Бюретка – для титрування. 3) Піпетки – для переносу певного об`єму розчину. Із кінцевої піпетки розчин виливають до кінця; із некінцевої – до нижньої поділки. 4) Воронки – для переносу наважки та для фільтрування осаду. 5) Стакан мірний – для вимірювання приблизного об`єму рідини.



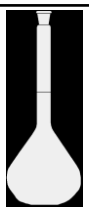
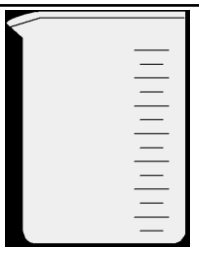










 Колба мірна	Конічна колба 	 лійка	 Мірний склянка

 бюретка	 піпетка		

Титриметричний аналіз грунтується на точному вимірюванні об’єму титрованого розчину, витраченого на взаємодію з певним об’ємом досліджуваного розчину. Титрованим називають розчин із точно відомою концентрацією.

Методи приготування титрованого розчину:

1) із фіксаналу: ампула з точною наважкою речовини, яку розчиняють в певному об’ємі розчинника;

2) за точною наважкою (точно зважена маса), яку розчиняють в певному об’ємі розчинника;

3) за приблизною наважкою, з наступним визначенням точної концентрації (титру) за вихідною речовиною.

Незавжди можна приготувати титрований розчин за точною наважкою. Наприклад, NaOH поглинає з повітря вологу та карбон (IV) оксид (вуглекислий газ), тому склад його непостійний; H_2SO_4 − гігроскопічна (поглинає воду). Тому беруть приблизну наважку, розчиняють у воді, а потім встановлюють титр за вихідними речовинами. Вихідними називаються речовини, з яких готують титрованний розчин за точною наважкою. Такі речовини повинні відповідати певним вимогам: а) повинні бути хімічно чистими, тобто не містити домішок; б) склад повинен відповідати формулі. Наприклад, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; в) не повинні змінюватися під час зберігання; г) повинні добре розчинятися у воді.

Кінець реакції між титрованим та досліджуваним розчинами встановлюють за зміною забарвлення індикатора. Індикатори– це слабкі органічні кислоти або основи, які змінюють своє забарвлення залежно від pH розчину. Інтервал значення pH, в якому індикатор змінює свое забарвлення, називається інтервалом переходу

забарвлення індикатора. В обємному аналізу частіше використовують такі індикатори:

Індикатор	Забарвлення в кислому середовищі	Інтервал переходу забарвлення, pH	Забарвлення в лужному середовищі
Метилоранж рожевий	рожевий	3,1 – 4,4	жовтий
Фенолфталеїн	безбарвний	8,2 – 10,5	малиновий

Індикатори змінюють своє забарвлення, тому що молекули та іони індикатора мають різне забарвлення, а наявність молекул або іонів залежить від реакції середовища розчину. Залежно від типу хімічної реакції титриметричний аналіз поділяється на різні методи: нейтралізації, осадження, комплексонометрії, оксидіметрії. Ми розглянемо метод нейтралізації або метод кислотно-основного титрування.

Індикатори змінюють своє забарвлення, тому що молекули та іони індикатора мають різне забарвлення, а наявність молекул або іонів залежить від реакції середовища розчину. Залежно від типу хімічної реакції титриметричний аналіз поділяється на різні методи: нейтралізації, осадження, комплексонометрії, оксидіметрії. Ми розглянемо метод нейтралізації або метод кислотно-основного титрування.

Метод нейтралізації – це метод обємного аналізу, в якому використовуються титровані розчини кислот та лугів. В основі методу лежить реакція нейтралізації.

Наприклад: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H2O$.

В іонному вигляді: $H+ + Cl^- + Na+ + OH^- \rightarrow Na+ + Cl^- + H2O$.

Скорочене іонне рівняння: $H+ + OH^- \rightarrow H2O$.

Це основне рівняння методу нейтралізації. Залежно від титрованого розчину метод нейтралізації ділиться на метод алкаліметрії та ацидіметрії.

Алкаліметрія. Алкаліметрія – це метод визначення кислот та солей, які дають під час гідролізу кислу реакцію, за допомогою титрованого розчину лугу. Титровані робочі розчини методу – це розчини NaOH або KOH. Так як склад їх несталий (поглинають із повітря воду і вуглекислий газ), спочатку готують розчин за приблизною наважкою, а потім встановлюють титр за вихідними речовинами.

Вихідними речовинами в алкаліметрії є щавлева кислота (оксалатна) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (HOOC–COOH) або янтарна кислота

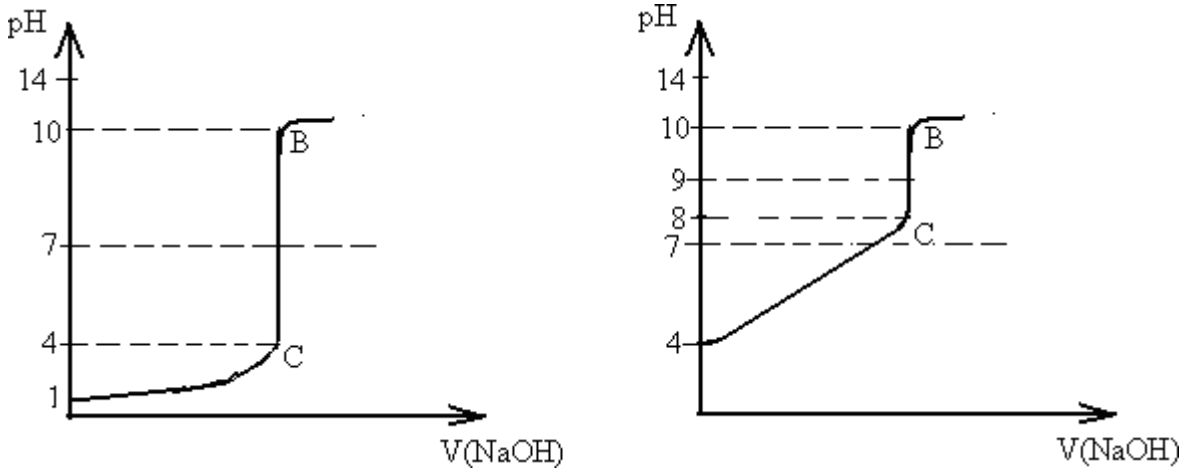
HOOC-CH_2-CH_2-COOH (сукцинат), які взаємодіють із робочим розчином лугу так:

$H_2C_2O_4 + NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + H_2O$;

HOOC-CH_2-CH_2-COOH + NaOH → NaOOC-CH_2-CH_2-COONa + H_2O.

Хід титрування характеризується кривою титрування. Крива титрування показує зміну pH розчину, що титрується, залежно від об`єму титрованного. В алкаліметрії є два варіанти титрування. А) Сильна кислота титрується сильною основою (лугом):

HCl + NaOH → NaCl + H_2O.



A B

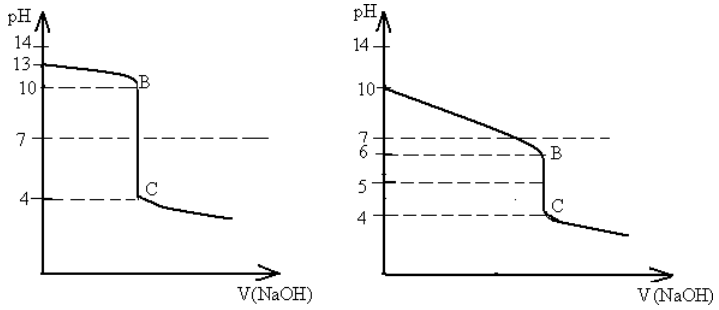
Розглянемо криву А: початковий pH сильної кислоти може дорівнювати 1. В процесі доливання до розчину кислоти титрованого розчину лугу pH поступово збільшується – відрізок 1–С. В точці С кислоти залишається дуже мало, і в результаті додавання однієї краплі титрованого розчину лугу відбувається різка зміна pH – відрізок С–В. Внаслідок цього змінюється забарвлення індикатора і титрування закінчується. Така різка зміна pH внаслідок додавання однієї зайвої краплі титрованого розчину, називається стрибком титрування. Під час титрування сильної кислоти лугом стрибок титрування знаходиться в межах pH = 4-10. Посередині стрибка тирування знаходиться точка з величиною pH = 7. Це точка еквівалентності: величина pH, за якого речовини прореагували в еквівалентних кількостях. Кінець титрування визначають за зміною забарвлення індикатора.

Принцип вибору індикатора такий: інтервал переходу індикатора повинен співпадати зі стрибком титрування.

Для даного випадку беруть індикатор фенолфталеїн, тому що його інтервал переходу забарвлення pH=8,2-10,5 розміщується в межах стрибка титрування. В досліджуваному розчині кислоти фенолфталеїн безбарвний, а в кінці титрування з`являється малинове забарвлення. Б) Слабка кислота титрується сильною основою. Наприклад: $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$; (1) $CH_3COONa + H_2O \rightarrow$ $CH^3COOH + Na^+ + OH^-$. (2) Розглянемо криву Б: початковий pH слабкої кислоти може дорівнювати 4. На початку додавання до розчину кислоти титрованного розчину лугу pH поступово збільшується – відрізок 4–C. В точці C кислоти залишається дуже мало, і після додавання однієї краплі титрованого розчину лугу відбувається різка зміна pH – відрізок C–B. Внаслідок змінюється забарвлення індикатора і титрування закінчується. Під час титрування слабкої кислоти лугом стрибок титрования лежить в межах pH = 8-10, а точка еквівалентності pH = 9. Індикатор беруть також фенолфталеїн. Тобто під час титрування лугом треба використовувати індикатор фенолфталеїн. Чому під час титрування слабкої кислоти лугом стрибок титрування та еквівалентна точка знаходяться в лужному середовищі? Це пояснюється тим, що під час взаємодії слабкої кислоти та лугу утворюється сіль (рівняння 1), яка гідролізується і створює лужне середовище (рівняння 2). Застосування алкаліметрії в медицині Існує багато методів визначення концентрації речовин, але алкаліметрію використовують для попереднього аналізу або в тих випадках, коли немає можливості застосувати інші методи. Методом алкаліметрії можна визначити: а) HCl – 8,2-8,3%-ний розчин застосовується як фармакопейний препарат для підвищення кислотності шлункового соку; H2SO4, H3PO4, H3BO3, CH3COOH, лимонна та ін. – використовуються в фармації для аналізу; б) можна визначати кислотність шлунку б) можна визначати кислотність шлункового соку, сечі. Ацидіметрія. Ацидіметрія – це метод визначення основ та солей, що дають під час гідролізу лужну реакцію, титрованим розчином кислоти. Титровані робочі розчини методу – це розчини HCl або H2SO4. Склад їх несталий (HCl випаровується, «димить», а H2SO4 поглинає з повітря воду), спочатку готують

розчин за приблизною наважкою, а потім встановлюють титр за вихідними речовинами. Вихідними речовинами в ацидіметрії є: натрій карбонат − Na_2CO_3; натрій тетраборат (бура) − $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$;

натрій оксалат − $Na_2C_2O_4$. Вони реагують і з робочим розчином кислоти так: $Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$; $Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl$; $Na_2C_2O_4 + 2HCl \rightarrow H_2C_2O_4 + 2NaCl$. Ці солі використовують як вихідні речовини, тому що вони в результаті гідролізу дають лужну реакцію і можуть титруватися кислотою. Хід титрування графічно показують кривою титрування. А) Сильна основа титрується сильною кислотою: $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ Розглянемо криву А: початковий pH сильної основи може дорівнювати 13. На початку доливання до розчину основи титрованого розчину кислоти pH поступово зменшується – відрізок 13–В. В точці В основи залишається дуже мало, і під час додавання однієї краплі титрованого розчину кислоти відбувається різка зміна pH – відрізок В–С. В результаті змінюється забарвлення індикатора і титрування закінчують.



Стрибок титрування pH = 10 - 4, точка еквівалентності pH=7. Індикатор вибираємо метилоранж, тому що його інтервал переход у pH= 3,1 - 4,4 співпадає зі стрибком титрування. В досліджуваному розчині основи метилоранж жовтий, а в кінці титрування змінює забарвлення на рожеве.

В) Слабка основа титрується сильною кислотою. Наприклад:

$NH4OH + HCl \rightarrow NH4Cl + H2O$; (рівняння 1)

$NH4Cl + H2O \rightarrow NH4OH + H+ + Cl$. (рівняння 2)

Розглянемо криву Б:

початковий pH слабкої основи може дорівнювати 10. На початку додавання до розчину основи титрованого розчину кислоти pH поступово зменшується - відрізок 10-В. В точці В основи залишається дуже мало, і в результаті додавання однієї краплі титрованого розчину кислоти відбувається різка зміна pH - відрізок В-С. Змінюється забарвлення індикатора і титрування закінчують.

Стрибок титрування лежить в межах pH = 6-4,

а точка еквівалентності pH = 5.

Індикатор беруть також метилоранж.

Під час титрування сильною кислотою краще брати індикатор метилоранж.

Чому під час титрування слабкої основи сильною кислотою стрибок титрування та еквівалентна точка знаходяться в кислому у середовищі? Це пояснюється тим, що продуктом взаємодії слабкої основи та сильної кислоти є сіль (рівняння 1), яка

г і д р о л і з у є т ь с я і с т в о р ю є к и с л е с е р е д о в и щ е

Д\З Опрацювати тему, зробити конспект.