

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра аналитической химии

КОМПЬЮТЕРНЫЙ РАСЧЕТ КРИВЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

*Методические рекомендации и индивидуальные задания
по дисциплине «Аналитическая химия
и физико-химические методы анализа» для студентов
химико-технологических специальностей*

Минск 2012

УДК 543.24:004(075.8)

ББК 24.4я73

К63

Рассмотрены и рекомендованы к изданию
редакционно-издательским советом университета

Составители:

Е. В. Радион, А. К. Болвако

Рецензент

кандидат технических наук,
доцент кафедры информационных систем
и технологий Белорусского государственного
технологического университета *А. А. Дятко*

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы
университета на 2012 год.

Предназначено для студентов химико-технологических специальностей.

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ С ПРОГРАММОЙ.....	5
2. РАБОТА С ПРИЛОЖЕНИЕМ.....	7
3. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО КОМПЬЮТЕРНОМУ РАСЧЕТУ КРИВЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ ПРОТОЛИТОВ И ИХ СМЕСЕЙ.....	9
Задание 1. Расчет кривых титрования оснований.....	9
Задание 2. Расчет кривых титрования кислот.....	11
Задание 3. Расчет кривых титрования солей слабых кислот.....	14
Задание 4. Расчет кривых титрования смесей щелочь + соль слабой кислоты.....	16
Задание 5. Расчет кривых титрования смесей двух кислот.....	18
Задание 6. Расчет кривых титрования протолитов с варьированием констант кислотности и основности.....	21
Задание 7. Расчет кривых титрования смесей протолитов с варьиро- ванием концентраций.....	22
Пример компьютерного расчета кривой титрования.....	23
Пример компьютерного расчета кривых титрования с варьированием констант кислотности и основности.....	32
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	40

ВВЕДЕНИЕ

Построение кривых титрования имеет большое значение в титриметрическом анализе. Так, кривые кислотно-основного титрования дают возможность: проследить за изменением значения pH в процессе титрования; изучить влияние различных факторов (концентрации, силы электролита, температуры) на процесс титрования; определить величины скачков титрования в зависимости от условий титрования; выбрать оптимальные условия титрования; установить границы pK электролитов, по значению которых определяют возможность количественного определения индивидуальных веществ и их смесей; проследить за последовательностью взаимодействия электролитов многокомпонентных смесей с титрантами; производить сравнительную оценку различных методов титрования; обосновать выбор индикатора.

Таким образом, кривые титрования дают возможность получить ценную информацию. Наряду с экспериментальными кривыми, получаемыми опытным путем, можно построить теоретические кривые титрования, не прибегая к экспериментальным исследованиям.

При построении теоретических кривых титрования пользуются системой уравнений, выражающих состояние равновесий, устанавливающиеся в растворах электролитов в процессе титрования. Такого рода уравнениями являются: уравнения электронейтральности, выражения для термодинамических констант автопротолиза растворителя, констант кислотности и основности протолитов и уравнения материального баланса. Решение подобных систем уравнений представляет значительную сложность, поэтому на практике для расчета кривых титрования используют приближенные формулы либо осуществляют расчет на компьютере.

На кафедре аналитической химии создано прикладное программное обеспечение для расчета кривых титрования на базе Microsoft Office Excel «*Расчет кривых кислотно-основного титрования*» (разработка ассистента кафедры аналитической химии Белорусского государственного технологического университета А. К. Болвако и кандидата химических наук, доцента кафедры химии Днепропетровского государственного аграрного университета А. С. Редчука). В данном пособии рассматриваются приемы работы с программой и приводятся индивидуальные задания для самостоятельной работы по теме «Кислотно-основное титрование» курса «Аналитическая химия и ФХМА». Приведены примеры выполнения и защиты заданий.

1. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ С ПРОГРАММОЙ

При работе с документом Microsoft Excel «Расчет кривых кислотно-основного титрования» используются макросы, поэтому перед началом работы необходимо убедиться, что они не отключены в настройках программы. Для этого в Microsoft Excel 2003 выберите пункт меню **Сервис – Параметры**. В открывшемся диалоговом окне выберите вкладку **Безопасность – Безопасность макросов** и установите **Средняя** или **Низкая** (рис. 1). В первом случае при открытии книги будет задан вопрос, включать макросы или нет, а во втором – макросы будут включены изначально. Если макросы будут отключены, работа с элементами интерфейса и некоторые функции будут недоступны.

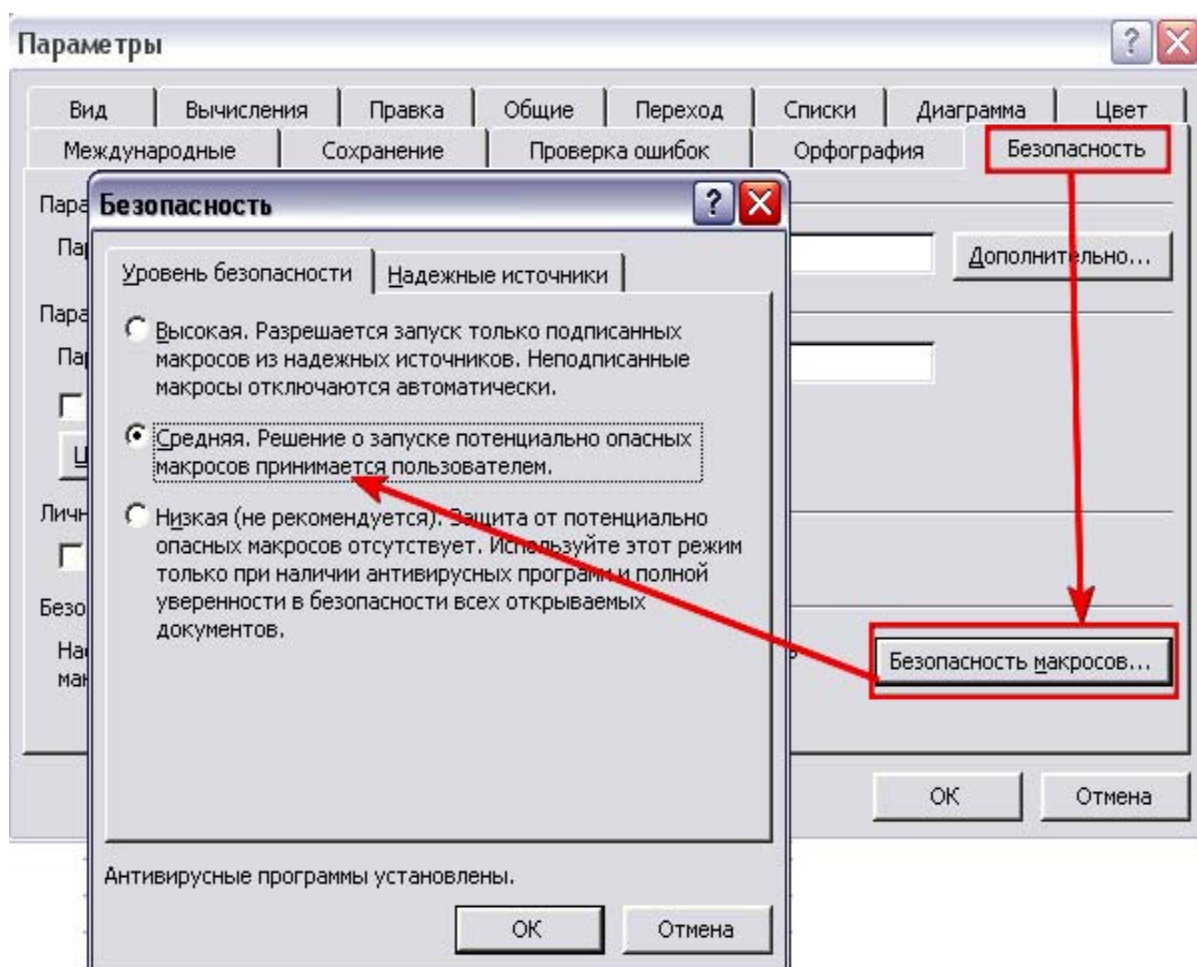


Рис. 1. Настройка уровня безопасности при работе с макросами

На запрос об отключении макросов при открытии файла *Расчет кривых кислотно-основного титрования.xls* следует выбрать **Не отключать** (рис. 2).

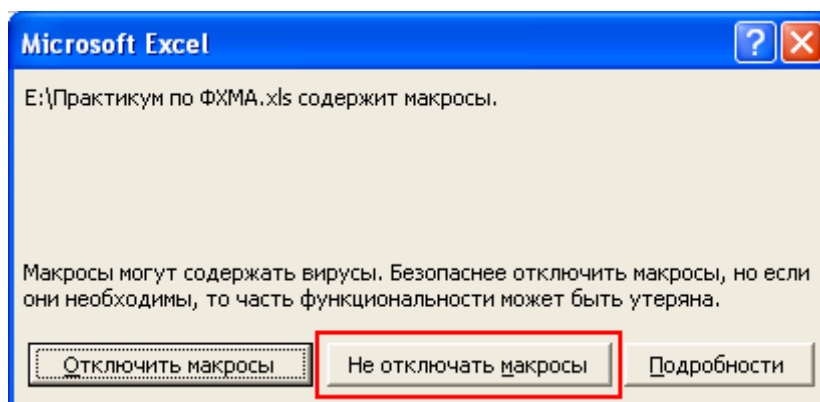


Рис. 2. Включение макросов при открытии документа

В более поздних версиях Microsoft Excel, а также в программах, позволяющих работать с документами Excel 2003 (например, Open Office Calc) некоторые функции, использующие макросы, могут не работать или работать ограниченно. Однако расчет кривых титрования возможен во всех программах, совместимых с форматом Microsoft Excel. Настройка безопасности макросов осуществляется аналогично.

2. РАБОТА С ПРИЛОЖЕНИЕМ

Вид главного окна приложения приведен на рис. 3. Навигация осуществляется с использованием кнопок или с помощью ярлыков в нижней части окна. При наведении курсора мыши на кнопки в нижней части листа можно прочитать краткое описание каждого из модулей.

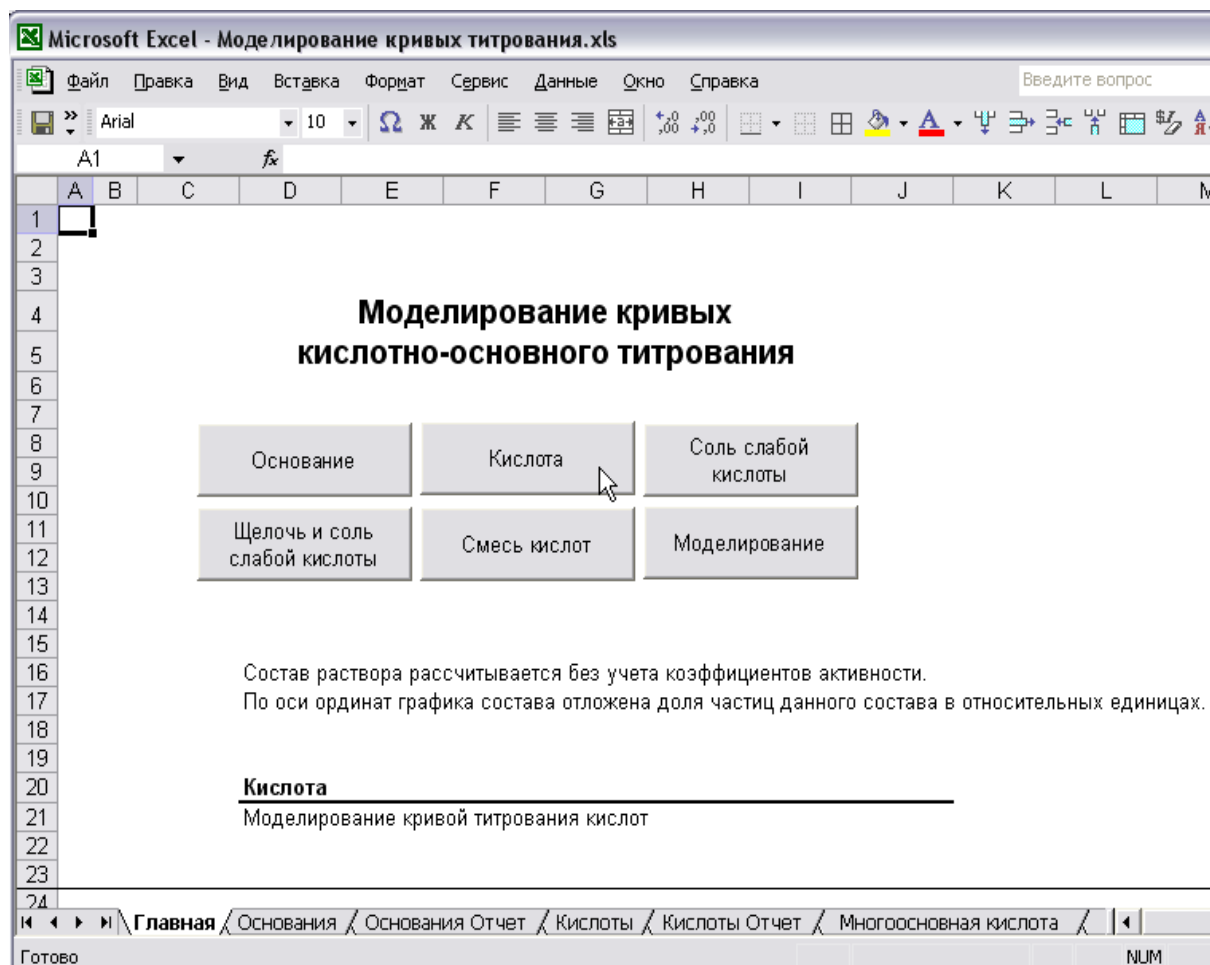


Рис. 3. Вид главного окна

Примечание. Для ввода данных следует использовать только поля, отмеченные **зеленым цветом**. В других ячейках содержатся расчетные формулы и их изменять нельзя.

В программе имеются следующие возможности:

- расчет кривых кислотно-основного титрования кислот, оснований, солей слабых кислот, смесей кислот и смесей щелочь + соль слабой кислоты;
- построение диаграмм распределения различных форм в зависимости от значения pH раствора;

– накопление до 7 смоделированных кривых в одной системе координат для анализа влияния природы титруемого вещества и его концентрации на вид кривой титрования.

Для всех работ предусмотрен вывод отчета для печати. Для распечатки отчета выберите пункт меню **Файл – Печать**, введите необходимое число копий и нажмите кнопку **ОК**.

Принятые допущения. Расчет кривых титрования осуществляется исходя из предположения, что концентрация титруемого вещества и концентрация титранта равны 1 моль/дм³. Состав раствора рассчитывается без учета коэффициентов активности.

По оси ординат графика состава раствора откладывается доля частиц данного состава в относительных единицах.

В зависимости от вида титруемого вещества можно осуществлять расчет кривых титрования как одно-, так и многоосновных соединений. Если вещество диссоциирует полностью по первой или нескольким первым стадиям, в ячейку ввода соответствующего pK следует ввести «-1». Если протолит является однокислотным (одноосновным) соединением, во вторую и последующие ячейки необходимо ввести «100» (без кавычек).

Примечание. Чтобы облегчить работу с приложением, можно воспользоваться следующими приемами. Для того, чтобы определить pH и число моль экв, затраченных на титрование в точке начала скачка, в точке эквивалентности и в точке конца скачка, можно подвести курсор к полученной кривой (предварительно график необходимо выделить). Значения в нижнем ряду в отобразившейся всплывающей подсказке соответствуют числу добавленных моль экв титранта и величине pH в этой точке. Например, на рис. 4, а показано, что при добавлении 0,99 моль экв кислоты pH составляет 6,1. Аналогично определяется pH в точке конца скачка (рис. 4, б).

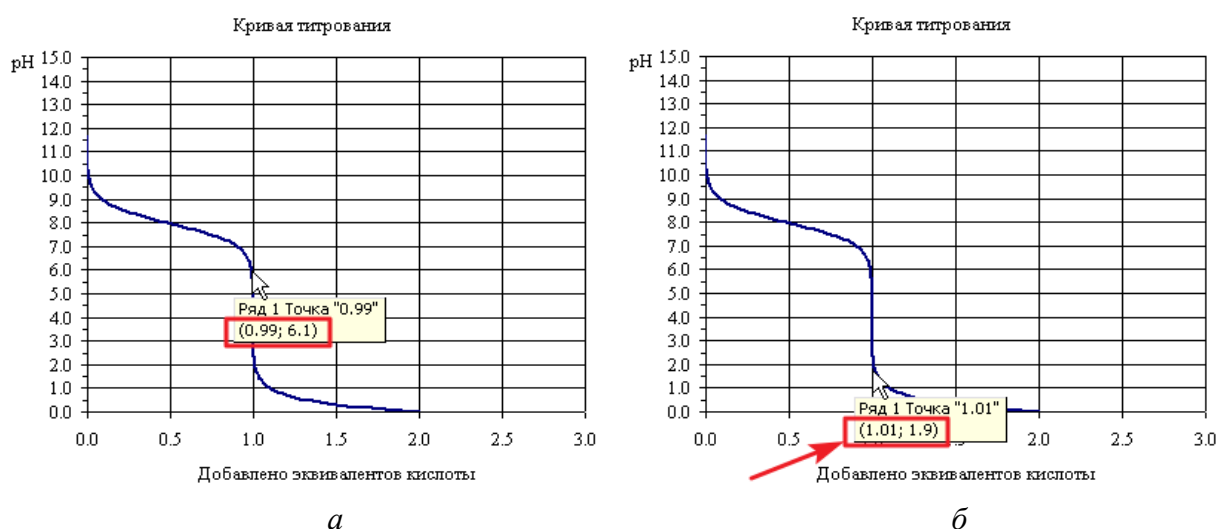


Рис. 4. Работа с графиком:

а – определение точки начала скачка; б – определение точки конца скачка

3. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО КОМПЬЮТЕРНОМУ РАСЧЕТУ КРИВЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ ПРОТОЛИТОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Задание 1 Расчет кривых титрования оснований

Получите у преподавателя индивидуальное задание из табл. 1.

Таблица 1

**Индивидуальные задания по расчету
кривых титрования оснований**

№	Основания	№	Основания
<i>Неорганические</i>		1.15	8-Оксихинолин $C_9H_7ON + H_2O$
1.1	Аммиака раствор $NH_3 + H_2O$	1.16	Пиридин $C_5H_5N + H_2O$
1.2	Лития гидроксид LiOH	1.17	Семикарбазид $H_2NCONHNH_2 + H_2O$
1.3	Натрия гидроксид NaOH	1.18	Триметиламин $(CH_3)_3N + H_2O$
1.4	Калия гидроксид KOH	1.19	Хинолин $C_9H_7N + H_2O$
<i>Органические</i>		1.20	Фенилгидразин $C_6H_5NHNH_2 + H_2O$
1.5	Мочевина $CO(NH_2)_2 + H_2O$	1.21	Уротропин $(CH_2)_6N_4 + H_2O$
1.6	Гидроксиламин $NH_2OH + H_2O$	1.22	Диэтиламин $(C_2H_5)_2NH + H_2O$
1.7	Гуанидин $(H_2N)_2CNH + H_2O$	1.23	Этаноламин $H_2NCH_2CH_2OH + H_2O$
1.8	Диметиламин $(CH_3)_2NH + H_2O$	1.24	Этиламин $CH_3CH_2NH_2 + H_2O$
1.9	Дифениламин $(C_6H_5)_2NH + H_2O$	<i>Двухкислотные</i>	
1.10	Тиомочевина $CS(NH_2)_2 + H_2O$	1.25	Бария гидроксид $Ba(OH)_2$
1.11	Метиламин $CH_3NH_2 + H_2O$	1.26	Бензидин $H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2 + H_2O$
1.12	Анилин $C_6H_5NH_2 + H_2O$	1.27	Этилендиамин $H_2NCH_2-CH_2NH_2 + H_2O$
1.13	1-Нафтиламин $C_{10}H_7NH_2 + H_2O$	1.28	Кальция гидроксид $Ca(OH)_2$
1.14	2-Нафтиламин $C_{10}H_7NH_2 + H_2O$	1.29	Гексаметилендиамин $CH_2NH_2(CH_2)_4CH_2NH_2 + H_2O$

На главной странице документа Microsoft Excel «Расчет кривых кислотно-основного титрования» нажмите кнопку **Основание**.

Введите в отмеченные ячейки название основания, табличные значения pK_b , а также свою фамилию. На экране отобразятся кривая титрования выбранного основания и состав раствора в виде диаграммы распределения различных форм в зависимости от значения pH раствора.

После компьютерного расчета кривой титрования перейдите к формированию *отчета*, используя соответствующую кнопку. Распечатайте отчет.

Для *защиты* индивидуального задания необходимо:

- 1) записать уравнения реакций, протекающих при титровании;
- 2) на диаграмме распределения подписать все кривые, указав конкретные формулы ионов и молекул;
- 3) объяснить вид смоделированной кривой титрования (количество и величина скачков);
- 4) сделать вывод о возможности и/или целесообразности проведения титрования конкретного основания; в случае двухкислотного основания – дополнительно указать, по каким ступеням;
- 5) если титрование можно провести, то предложить подходящий индикатор и обосновать его выбор; в случае сильного основания или основания средней силы – дополнительно указать, с каким из выбранных индикаторов индикаторная погрешность титрования будет меньше;
- 6) записать формулы для расчета результатов титрования – концентрации выбранного основания и его массы в пробе;
- 7) на кривой титрования указать качественный состав раствора на различных этапах титрования; записать формулы для расчета значения pH раствора на каждом этапе;
- 8) по заданию преподавателя рассчитать значение pH в нескольких точках кривой титрования, получив дополнительные сведения (концентрация веществ, начальный объем титруемого раствора и объем добавленного титранта или степень оттитрованности и т. д.);
- 9) объяснить, как изменится вид кривой титрования выбранного основания при уменьшении его концентрации до 0,1 моль/л, если кривая была смоделирована для концентрации 1 моль/л.

Задание 2

Расчет кривых титрования кислот

Получите у преподавателя индивидуальное задание из табл. 2 или 3.

Таблица 2

Индивидуальные задания по расчету кривых титрования неорганических кислот

№	Кислоты	№	Кислоты
<i>Одноосновные</i>		2.21	Селенистая H_2SeO_3
2.1	Азотистая HNO_2	2.22	Селеноводородная H_2Se
2.2	Азидоводородная HN_3	2.23	Селеновая H_2SeO_4
2.3	Бромноватистая $HBrO$	2.24	Серная H_2SO_4
2.4	Иодноватая $HIО_3$	2.25	Сернистая H_2SO_3
2.5	Иодноватистая $HIО$	2.26	Сероводородная H_2S
2.6	Синильная HCN	2.27	Теллуристая H_2TeO_3
2.7	Сурьмяная $H[Sb(OH)_6]$	2.28	Теллуrowодородная H_2Te
2.8	Фтороводородная HF	2.29	Тиосерная $H_2S_2O_3$
2.9	Хлористая $HClO_2$	2.30	Угольная $CO_2 + H_2O$
2.10	Хлорноватистая $HClO$	2.31	Фосфористая H_3PO_3
2.11	Хлороводородная HCl	2.32	Фторофосфорная $H_2[PO_3F]$
2.12	Циановая $HOCN$	2.33	Хромовая H_2CrO_4
<i>Двухосновные</i>		<i>Трех- и четырехосновные</i>	
2.13	Азотноватистая $H_2N_2O_2$	2.34	Борная (орто-) H_3BO_3
2.14	Борная (тетра-) $H_2B_4O_7$	2.35	Ванадиевая (орто-) H_3VO_4
2.15	Вольфрамовая H_2WO_4	2.36	Железистосинеродистая $H_4Fe(CN)_6$
2.16	Германиевая H_4GeO_4	2.37	Иодная $HIО_4, H_5IO_6$
2.17	Гидросернистая (дитионистая) $H_2S_2O_4$	2.38	Мышьяковая H_3AsO_4
2.18	Дихромовая $H_2Cr_2O_7$	2.39	Фосфорная (орто-) H_3PO_4
2.19	Марганцовистая H_2MnO_4	2.40	Фосфорная (пиро-) $H_4P_2O_7$
2.20	Молибденовая H_2MoO_4	2.41	Фосфорноватая $H_4P_2O_6$

**Индивидуальные задания по расчету кривых титрования
органических кислот**

№	Кислоты	№	Кислоты
<i>Одноосновные</i>		3.28	Пропионовая $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
3.1	Акриловая $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	3.29	Салициловая $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$
3.2	α -Аминопропионовая $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	3.30	o-Нитробензойная $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (1,2)
3.3	β -Аминопропионовая $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	3.31	m-Нитробензойная $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (1,3)
3.4	Аминоуксусная $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	3.32	Трихлоруксусная CCl_3COOH
3.5	Бензойная $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	3.33	Уксусная CH_3COOH
3.6	Пикриновая $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	3.34	Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
3.7	Валериановая (изо-) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	3.35	Коричная (транс-) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$
3.8	Галловая $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$	<i>Двухосновные</i>	
3.9	Гидрохинон $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (1,4)	3.36	Адипиновая $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
3.10	Гликолевая $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$	3.37	Аскорбиновая $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$
3.11	Глицериновая $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	3.38	Винная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
3.12	Глюконовая $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$	3.39	Глутаминовая $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_4\text{H}_7\text{N}$
3.13	Дихлоруксусная CHCl_2COOH	3.40	Глутаровая $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
3.14	Хлоруксусная CH_2ClCOOH	3.41	Малеиновая $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$
3.15	Коричная (цис-) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$	3.42	Малоновая $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$
3.16	m-Крезол $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (1,3)	3.43	Себациновая $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
3.17	o-Крезол $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (1,2)	3.44	o-Фталевая $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (1,2)
3.18	p-Крезол $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (1,4)	3.45	m-Фталевая $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (1,3)
3.19	Масляная (норм.) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	3.46	p-Фталевая $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (1,4)
3.20	Масляная (изо-) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	3.47	Фумаровая $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$
3.21	Миндальная $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	3.48	Щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
3.22	Молочная $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	3.49	Яблочная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$
3.23	Муравьиная HCOOH	3.50	Янтарная $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
3.24	Сульфаминовая $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$	<i>Трех- и четырехосновные</i>	
3.25	Сульфаниловая $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	3.51	Лимонная $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
3.26	p-Нитробензойная $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (1,4)	3.52	Сульфосалициловая $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})\text{SO}_3\text{H}$
3.27	Валериановая (норм.) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	3.53	Этилендиаминтетрауксусная $\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$

На главной странице документа Microsoft Excel «Расчет кривых кислотно-основного титрования» нажмите кнопку **Кислота**.

Введите в отмеченные ячейки название кислоты, табличные значения pK_a , а также свою фамилию. На экране отобразятся кривая титрования выбранной кислоты и состав раствора в виде диаграммы распределения различных форм в зависимости от значения pH раствора.

После компьютерного расчета кривой титрования перейдите к формированию *отчета*, используя соответствующую кнопку. Распечатайте отчет.

Для *защиты* индивидуального задания необходимо:

- 1) записать уравнения реакций, протекающих при титровании;
- 2) на диаграмме распределения подписать все кривые, указав конкретные формулы ионов и молекул;
- 3) объяснить вид смоделированной кривой титрования (количество и величина скачков);
- 4) сделать вывод о возможности и/или целесообразности проведения титрования конкретной кислоты; в случае многоосновной кислоты – дополнительно указать, по каким ступеням;
- 5) если титрование можно провести, то предложить подходящий индикатор и обосновать его выбор; в случае сильной кислоты или кислоты средней силы – дополнительно указать, с каким из выбранных индикаторов индикаторная погрешность титрования будет меньше;
- 6) записать формулы для расчета результатов титрования – концентрации выбранной кислоты и ее массы в пробе;
- 7) на кривой титрования указать качественный состав раствора на различных этапах титрования; записать формулы для расчета значения pH раствора на каждом этапе;
- 8) по заданию преподавателя рассчитать значение pH в нескольких точках кривой титрования, получив дополнительные сведения (концентрация веществ, начальный объем титруемого раствора и объем добавленного титранта или степень оттитрованности и т. д.);
- 9) объяснить, как изменится вид кривой титрования выбранной кислоты при уменьшении ее концентрации до 0,1 моль/л, если кривая была смоделирована для концентрации 1 моль/л.

Задание 3

Расчет кривых титрования солей слабых кислот

Получите у преподавателя индивидуальное задание из табл. 4 или 5.

Таблица 4

Индивидуальные задания по расчету кривых титрования солей слабых неорганических кислот

№	Соли	№	Соли
Соли одноосновных кислот		4.13	Селенид лития Li_2Se
4.1	Нитрит калия KNO_2	4.14	Сульфит калия K_2SO_3
4.2	Гипобромит натрия NaBrO	4.15	Сульфид кальция CaS
4.3	Гипоиодит натрия NaIO	4.16	Теллурид натрия Na_2TeO_3
4.4	Цианид калия KCN	4.17	Теллурид калия K_2Te
4.5	Антимонат натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	4.18	Карбонат натрия Na_2CO_3
4.6	Фторид бария BaF_2	4.19	Хромат калия K_2CrO_4
4.7	Гипохлорит лития LiClO	Соли трех- и четырехосновных кислот	
Соли двухосновных кислот		4.20	Ортоборат натрия Na_3BO_3
4.8	Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	4.21	Ортованадат калия K_3VO_4
4.9	Вольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	4.22	Гипофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ (соль фосфорноватой кислоты)
4.10	Манганат калия K_2MnO_4	4.23	Ортофосфат лития Li_3PO_4
4.11	Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	4.24	Пирофосфат калия $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$
4.12	Селенит натрия Na_2SeO_3	4.25	Арсенат натрия Na_3AsO_4

Таблица 5

Индивидуальные задания по расчету кривых титрования солей слабых органических кислот

№	Соли	№	Соли
Соли одноосновных кислот		5.11	Глутаминат натрия $\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_4\text{H}_7\text{N}$
5.1	Бензоат калия $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$	5.12	Глутарат калия $\text{KOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOK}$
5.2	Гликолят калия $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOK}$	5.13	Малеат натрия $\text{NaOOCCH}=\text{CHCOONa}$
5.3	m-Крезолят натрия $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ (1,3)	5.14	Сукцинат натрия $\text{NaOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ (соль янтарной кислоты)
5.4	o-Крезолят натрия $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ (1,2)	5.15	Себацинат калия $\text{KOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOK}$
5.5	p-Крезолят натрия $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ (1,4)	5.16	Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
5.6	Пропионат калия $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOK}$	5.17	Малат калия $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ (соль яблочной кислоты)
5.7	Фенолят калия $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$	5.18	Малонат калия $\text{KOOCCH}_2\text{COOK}$
Соли двухосновных кислот		Соли трех- и четырехосновных кислот	
5.8	Адипинат калия $\text{KOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOK}$	5.19	Цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (соль лимонной кислоты)
5.9	Аскорбинат натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	5.20	Сульфосалицилат калия $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})\text{SO}_3\text{K}$
5.10	Тартрат калия $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (соль винной кислоты)	5.21	Этилендиаминтетраацетат натрия $\text{Na}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$

На главной странице документа Microsoft Excel «Расчет кривых кислотно-основного титрования» нажмите кнопку **Соль слабой кислоты**.

Введите в отмеченные ячейки название соли, табличные значения pK_a соответствующей кислоты, а также свою фамилию. На экране отобразятся кривая титрования выбранной соли и состав раствора в виде диаграммы распределения различных форм в зависимости от значения pH раствора.

После компьютерного расчета кривой титрования перейдите к формированию *отчета*, используя соответствующую кнопку. Распечатайте отчет.

Для *защиты* индивидуального задания необходимо:

- 1) записать уравнения реакций, протекающих при титровании;
- 2) на диаграмме распределения подписать все кривые, указав конкретные формулы ионов и молекул;
- 3) объяснить вид смоделированной кривой титрования (количество и величина скачков);
- 4) сделать вывод о возможности и/или целесообразности проведения титрования соли; в случае соли, образованной многоосновной кислотой, – дополнительно указать, по каким ступеням;
- 5) если титрование можно провести, то предложить подходящий индикатор и обосновать его выбор; в случае получения больших скачков – дополнительно указать, с каким из выбранных индикаторов индикаторная погрешность титрования будет меньше;
- 6) записать формулы для расчета результатов титрования – концентрации выбранной соли и ее массы в пробе;
- 7) если титрование соли провести невозможно из-за малой величины скачка или его отсутствия, то объяснить, будут ли скачки на кривой титрования соответствующей кислоты; обосновать ответ с позиций теории Бренстеда – Лоури;
- 8) на кривой титрования указать качественный состав раствора на различных этапах титрования; записать формулы для расчета значения pH раствора на каждом этапе;
- 9) по заданию преподавателя рассчитать значение pH в нескольких точках кривой титрования, получив дополнительные сведения (концентрация веществ, начальный объем титруемого раствора и объем добавленного титранта или степень оттитрованности и т. д.);
- 10) объяснить, как изменится вид кривой титрования выбранной соли при уменьшении ее концентрации до 0,1 моль/л, если кривая была смоделирована для концентрации 1 моль/л.

Задание 4

Расчет кривых титрования смесей щелочь + соль слабой кислоты

Получите у преподавателя индивидуальное задание из табл. 6 или 7.

Таблица 6

Индивидуальные задания по расчету кривых титрования смесей щелочь + соль слабой неорганической кислоты

№	Смеси	№	Смеси
Смеси с солями одноосновных кислот		6.9	NaOH + вольфрамат натрия Na_2WO_4
6.1	NaOH + нитрит калия KNO_2	6.10	LiOH + молибдат натрия Na_2MoO_4
6.2	KOH + гипобромит натрия NaBrO	6.11	NaOH + селенит натрия Na_2SeO_3
6.3	NaOH + гипоиодит натрия NaIO	6.12	KOH + селенид лития Li_2Se
6.4	KOH + цианид калия KCN	6.13	LiOH + сульфит калия K_2SO_3
6.5	LiOH + антимонат натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	6.14	NaOH + сульфид кальция CaS
6.6	NaOH + фторид бария BaF_2	6.15	LiOH + теллурид натрия Na_2TeO_3
6.7	NaOH + гипохлорит лития LiClO	6.16	KOH + теллурид калия K_2Te
Смеси с солями двухосновных кислот		6.17	NaOH + карбонат натрия Na_2CO_3
6.8	LiOH + тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	6.18	KOH + хромат калия K_2CrO_4

Таблица 7

Индивидуальные задания по расчету кривых титрования смесей щелочь + соль слабой органической кислоты

№	Смеси	№	Смеси
Смеси с солями одноосновных кислот		7.9	NaOH + малеат натрия $\text{NaOOCCH}=\text{CHCOONa}$
7.1	KOH + бензоат калия $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$	7.10	LiOH + тартрат калия $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (соль винной кислоты)
7.2	KOH + гликолят калия $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOK}$	7.11	NaOH + глутаминат натрия $\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_4\text{H}_7\text{N}$
7.3	NaOH + м-крезолят натрия $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ (1,3)	7.12	KOH + глутарат калия $\text{KOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOK}$
7.4	LiOH + о-крезолят натрия $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ (1,2)	7.13	NaOH + аскорбинат натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$
7.5	NaOH + п-крезолят натрия $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ (1,4)	7.14	LiOH + малонат калия $\text{KOOCCH}_2\text{COOK}$
7.6	KOH + пропионат калия $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOK}$	7.15	KOH + себацинат калия $\text{KOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOK}$
7.7	LiOH + фенолят калия $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$	7.16	NaOH + оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Смеси с солями двухосновных кислот		7.17	KOH + малат калия $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ (соль яблочной кислоты)
7.8	KOH + адипинат калия $\text{KOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOK}$	7.18	LiOH + сукцинат натрия $\text{NaOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ (соль янтарной кислоты)

На главной странице документа Microsoft Excel «Расчет кривых кислотно-основного титрования» выберите кнопку **Щелочь и соль слабой кислоты**.

Введите в отмеченные ячейки название гидроксида и соли, табличные значения pK_a соответствующей кислоты, а также свою фамилию. В ячейку « $C_{\text{осн}}$ » необходимо ввести значение концентрации основания. При этом концентрация соли в ячейке « $C_{\text{соли}}$ » вычислится автоматически, исходя из того, что суммарная концентрация компонентов смеси равна 1 моль/л.

Проведите расчет кривой титрования смеси при отношении компонентов в ней 1 : 1, задав значение концентрации основания, равное 0,5 моль/л. На экране отобразятся кривая титрования выбранной смеси и состав раствора в виде диаграммы распределения различных форм в зависимости от значения pH раствора.

После компьютерного расчета кривой титрования перейдите к формированию *отчета*, используя соответствующую кнопку. Распечатайте отчет.

Для *защиты* индивидуального задания необходимо:

- 1) записать уравнения реакций, протекающих при титровании;
- 2) на диаграмме распределения подписать все кривые, указав конкретные формулы ионов и молекул;
- 3) объяснить вид смоделированной кривой титрования (количество и величина скачков);
- 4) сделать вывод о возможности и/или целесообразности проведения титрования смеси с целью определения концентрации каждого из компонентов; в случае соли, образованной многоосновной кислотой, – дополнительно указать, по каким ступеням;
- 5) если титрование можно провести, то предложить подходящие индикаторы и обосновать их выбор; записать формулы для расчета результатов титрования – концентрации каждого из компонентов выбранной смеси и их массы в пробе;
- 6) на кривой титрования указать качественный состав раствора на различных этапах титрования; записать формулы для расчета значения pH раствора на каждом этапе;
- 7) по заданию преподавателя рассчитать значение pH в нескольких точках кривой титрования, получив дополнительные сведения (концентрация веществ, начальный объем титруемого раствора и объем добавленного титранта или степень оттитрованности и т. д.).

Задание 5

Расчет кривых титрования смесей двух кислот

Получите у преподавателя индивидуальное задание из табл. 8 или 9.

Таблица 8

Индивидуальные задания по расчету кривых титрования смесей двух неорганических кислот

№	Смеси	№	Смеси
Смеси одноосновных кислот		8.20	Сернистая H_2SO_3 + + фтороводородная HF
8.1	Азотистая HNO_2 + + хлороводородная HCl	8.21	Сероводородная H_2S + + хлороводородная HCl
8.2	Азидоводородная HN_3 + + хлороводородная HCl	8.22	Теллуристая H_2TeO_3 + + циановая HOCN
8.3	Бромноватистая $HBrO$ + + фтороводородная HF	8.23	Теллуристоводородная H_2Te + + хлороводородная HCl
8.4	Иодноватая HIO_3 + + сурьмяная $H[Sb(OH)_6]$	8.24	Тиосерная $H_2S_2O_3$ + + хлороводородная HCl
8.5	Иодноватистая HIO + + азотная HNO_3	8.25	Угольная $CO_2 + H_2O$ + + иодноватая HIO_3
8.6	Синильная HCN + + циановая HOCN	8.26	Фосфористая H_3PO_3 + + хлороводородная HCl
8.7	Хлористая $HClO_2$ + + хлорноватистая $HClO$	8.27	Фторофосфорная $H_2[PO_3F]$ + + азотная HNO_3
Смеси одно- и двухосновной кислот		8.28	Хромовая H_2CrO_4 + + азотная HNO_3
8.8	Дихромовая $H_2Cr_2O_7$ + + азотная HNO_3	Смеси двухосновных кислот	
8.9	Борная (тетра-) $H_2B_4O_7$ + + хлороводородная HCl	8.29	Азотноватистая $H_2N_2O_2$ + + вольфрамовая H_2WO_4
8.10	Вольфрамовая H_2WO_4 + + азотистая HNO_2	8.30	Борная (тетра-) $H_2B_4O_7$ + + селенистая H_2SeO_3
8.11	Германиевая H_4GeO_4 + + фтороводородная HF	8.31	Германиевая H_4GeO_4 + + гидросернистая (дителионистая) $H_2S_2O_4$
8.12	Гидросернистая (дителионистая) $H_2S_2O_4$ + + хлороводородная HCl	8.32	Дихромовая $H_2Cr_2O_7$ + + молибденовая H_2MoO_4
8.13	Азотноватистая $H_2N_2O_2$ + + азотная HNO_3	8.33	Марганцовистая H_2MnO_4 + + угольная $CO_2 + H_2O$
8.14	Марганцовистая H_2MnO_4 + + фтороводородная HF	8.34	Селеноводородная H_2Se + + селеновая H_2SeO_4
8.15	Молибденовая H_2MoO_4 + + синильная HCN	8.35	Серная H_2SO_4 + + сернистая H_2SO_3
8.16	Селенистая H_2SeO_3 + + хлороводородная HCl	8.36	Сероводородная H_2S + + теллуристоводородная H_2Te
8.17	Селеноводородная H_2Se + + хлороводородная HCl	8.37	Теллуристая H_2TeO_3 + + угольная $CO_2 + H_2O$
8.18	Селеновая H_2SeO_4 + + сурьмяная $H[Sb(OH)_6]$	8.38	Фосфористая H_3PO_3 + + фторофосфорная $H_2[PO_3F]$
8.19	Серная H_2SO_4 + + азидоводородная HN_3	8.39	Хромовая H_2CrO_4 + + марганцовистая H_2MnO_4

**Индивидуальные задания по расчету кривых титрования
смесей двух органических кислот**

№	Смеси	№	Смеси
	Смеси одноосновных кислот	9.21	Глутаминовая $H_2C_5O_4H_7N$ + + аминокусная NH_2CH_2COOH
9.1	Валериановая (изо-) $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ + + галловая $C_6H_2(OH)_3COOH$	9.22	Винная $H_2C_4H_4O_6$ + + β -аминопропионовая $H_2(CH_2)_2COOH$
9.2	β -Аминопропионовая $NH_2(CH_2)_2COOH$ + + бензойная C_6H_5COOH	9.23	Глутаровая $HOOC(CH_2)_3COOH$ + + гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ (1,4)
9.3	Аминокусная NH_2CH_2COOH + + валериановая (норм.) $CH_3(CH_2)_3COOH$	9.24	Малеиновая $HOOCCH=CHCOOH$ + + акриловая $CH_2=CHCOOH$
9.4	Акриловая $CH_2=CHCOOH$ + + α -аминопропионовая $H_3CH(NH_2)COOH$	9.25	Малоновая $HOOCCH_2COOH$ + + валериановая (норм.) $H_3(CH_2)_3COOH$
9.5	Гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ (1,4) + + гликолевая $CH_2(OH)COOH$	9.26	Себациновая $HOOC(CH_2)_8COOH$ + + дихлоруксусная $CHCl_2COOH$
9.6	Глицериновая $CH_2(OH)CH(OH)COOH$ + + дихлоруксусная $CHCl_2COOH$	9.27	о-Фталевая $C_6H_4(COOH)_2$ (1,2) + + м-крезол $CH_3C_6H_4OH$ (1,3)
9.7	Глюконовая $CH_2OH(CHOH)_4COOH$ + + м-крезол $CH_3C_6H_4OH$ (1,3)	9.28	м-Фталевая $C_6H_4(COOH)_2$ (1,3) + + о-крезол $CH_3C_6H_4OH$ (1,2)
9.8	Коричная (транс-) $C_6H_5CH=CHCOOH$ + + о-крезол $CH_3C_6H_4OH$ (1,2)	9.29	п-Фталевая $C_6H_4(COOH)_2$ (1,4) + + п-крезол $CH_3C_6H_4OH$ (1,4)
9.9	Коричная (цис-) $C_6H_5CH=CHCOOH$ + + масляная (норм.) $CH_3CH_2CH_2COOH$	9.30	Фумаровая $HOOCCH=CHCOOH$ + + валериановая (изо-) $(CH_3)_2CHCH_2COOH$
9.10	п-Крезол $CH_3C_6H_4OH$ (1,4) + + пропионовая CH_3CH_2COOH	9.31	Щавелевая $H_2C_2O_4$ + + трихлоруксусная CCl_3COOH
9.11	Салициловая $C_6H_4(OH)COOH$ + + сульфаниловая $H_2NC_6H_4SO_3H$	9.32	Яблочная $H_2C_4H_4O_5$ + + пикриновая $HO_3C_6H_2(NO_2)_3$
9.12	Сульфаминовая H_2NSO_3H + + уксусная CH_3COOH	9.33	Янтарная $HOOCCH_2CH_2COOH$ + + муравьиная $HCOOH$
9.13	Трихлоруксусная CCl_3COOH + + фенол C_6H_5OH		Смеси двухосновных кислот
9.14	Хлоруксусная $CH_2ClCOOH$ + + молочная $CH_3CH(OH)COOH$	9.34	Адипиновая $HOOC(CH_2)_4COOH$ + + аскорбиновая $H_2C_6H_6O_6$
9.15	Масляная (изо-) $(CH_3)_2CHCOOH$ + + о-нитробензойная $NO_2C_6H_4COOH$ (1,2)	9.35	Винная $H_2C_4H_4O_6$ + + глутаминовая $H_2C_5O_4H_7N$
9.16	Миндальная $C_6H_5CH(OH)COOH$ + + п-нитробензойная $NO_2C_6H_4COOH$ (1,4)	9.36	Глутаровая $HOOC(CH_2)_3COOH$ + + малеиновая $HOOCCH=CHCOOH$
9.17	Муравьиная $HCOOH$ + + пикриновая $HO_3C_6H_2(NO_2)_3$	9.37	Малоновая $HOOCCH_2COOH$ + + щавелевая $H_2C_2O_4$
9.18	м-Нитробензойная $NO_2C_6H_4COOH$ (1,3) + + фенол C_6H_5OH	9.38	Себациновая $HOOC(CH_2)_8COOH$ + + о-фталевая $C_6H_4(COOH)_2$ (1,2)
	Смеси одно- и двухосновной кислот	9.39	м-Фталевая $C_6H_4(COOH)_2$ (1,3) + + п-фталевая $C_6H_4(COOH)_2$ (1,4)
9.19	Адипиновая $HOOC(CH_2)_4COOH$ + + α -аминопропионовая $CH_3CH(NH_2)COOH$	9.40	Фумаровая $HOOCCH=CHCOOH$ + + яблочная $H_2C_4H_4O_5$
9.20	Аскорбиновая $H_2C_6H_6O_6$ + + бензойная C_6H_5COOH	9.41	Янтарная $HOOCCH_2CH_2COOH$ + + глутаминовая $H_2C_5O_4H_7N$

На главной странице документа Microsoft Excel «*Расчет кривых кислотно-основного титрования*» нажмите кнопку **Смесь кислот**.

Введите в отмеченные ячейки названия компонентов смеси, табличные значения pK_a соответствующих кислот, а также свою фамилию. В ячейку « C_1 » необходимо ввести значение концентрации первой из кислот. При этом концентрация второй кислоты в ячейке « C_2 » вычислится автоматически, исходя из того, что суммарная концентрация компонентов смеси равна 1 моль/л.

Проведите расчет кривой титрования смеси при отношении компонентов в ней 1:1, задав значение концентрации первой кислоты, равное 0,5 моль/л. На экране отобразятся кривая титрования выбранной смеси и состав раствора в виде диаграммы распределения различных форм в зависимости от значения pH раствора.

После компьютерного расчета кривой титрования перейдите к формированию *отчета*, используя соответствующую кнопку. Распечатайте отчет.

Для *защиты* индивидуального задания необходимо:

- 1) записать уравнения реакций, протекающих при титровании;
- 2) на диаграмме распределения подписать все кривые, указав конкретные формулы ионов и молекул;
- 3) объяснить вид смоделированной кривой титрования (количество и величина скачков);
- 4) сделать вывод о возможности и/или целесообразности проведения титрования смеси кислот с целью определения концентрации каждого из компонентов; в случае многоосновных кислот, – дополнительно указать, по каким ступеням;
- 5) если титрование можно провести, то предложить подходящие индикаторы и обосновать их выбор; записать формулы для расчета результатов титрования – концентрации каждого из компонентов выбранной смеси и их массы в пробе;
- 6) на кривой титрования указать качественный состав раствора на различных этапах титрования; записать формулы для расчета значения pH раствора на каждом этапе;
- 7) по заданию преподавателя рассчитать значение pH в нескольких точках кривой титрования, получив дополнительные сведения (концентрация веществ, начальный объем титруемого раствора и объем добавленного титранта или степень оттитрованности и т. д.).

Задание 6

Расчет кривых титрования протолитов с варьированием констант кислотности и основности

Получите у преподавателя индивидуальное задание из табл. 1–5: от 2 до 7 протолитов, относящихся к одному классу (основания, кислоты или соли) и имеющих одинаковую кислотность или основность. Например:

– однокислотные основания (анилин, этиламин, гуанидин, мочеви́на);
– трехосновные кислоты (борная, ванадиевая, мышьяковая, фосфорная);
– соли двухосновных кислот (вольфрамат аммония, селенит натрия, сульфид кальция, карбонат натрия, хромат калия, селенид лития) и т. п.

На главной странице документа Microsoft Excel «Расчет кривых кислотно-основного титрования» нажмите одну из кнопок (**Основание**, **Кислота** или **Соль слабой кислоты**) и перейдите на соответствующий лист.

Введите в отмеченные ячейки название первого вещества, его табличные значения pK_a или pK_b , а также свою фамилию. После этого перенесите полученную кривую на сводный график, находящийся на листе **Моделирование**, используя кнопку **Добавить для сравнения**.

Аналогично проведите расчет оставшихся кривых титрования (не более 7 кривых). По мере добавления кривых в нижней части рабочего листа (под графиком) будет отображаться количество и название добавленных кривых.

После добавления последней кривой на графике, расположенном на листе **Моделирование**, отобразится серия кривых титрования выбранных однотипных протолитов, имеющих различную силу, при одинаковой концентрации. Названия веществ и значения pK_a или pK_b будут представлены в таблице. Распечатайте полученный *отчет*.

Для *защиты* индивидуального задания необходимо:

- 1) объяснить, какие изменения и почему происходят с кривой титрования при изменении силы протолитов;
- 2) обосновать, в каких случаях и почему титрование протолита провести невозможно.

Задание 7

Расчет кривых титрования смесей протолитов с варьированием концентраций

Получите у преподавателя индивидуальное задание из табл. 6–9.

На главной странице документа Microsoft Excel «Расчет кривых кислотно-основного титрования» нажмите кнопку **Щелочь и соль слабой кислоты** или **Смесь кислот**.

Введите в отмеченные ячейки названия компонентов смеси, табличные значения pK_a соответствующих кислот, а также свою фамилию.

В ячейку « $C_{\text{осн.}}$ » или « C_1 » необходимо ввести значение концентрации одного из компонентов. При этом концентрация второго компонента в ячейке « $C_{\text{соли}}$ » или « C_2 » вычислится автоматически, исходя из того, что суммарная концентрация компонентов смеси равна 1 моль/л.

Проведите расчет кривой титрования смеси при различных концентрациях компонентов (не более 7). Для этого после ввода каждого значения концентрации добавляйте полученную кривую на график, находящийся на листе **Моделирование**, используя кнопку **Добавить для сравнения**. По мере добавления кривых в нижней части рабочего листа (под графиком) будет отображаться количество и название добавленных кривых.

После добавления последней кривой на графике, расположенном на листе **Моделирование**, отобразится серия кривых титрования выбранной смеси при различных соотношениях концентраций компонентов. Названия веществ, значения концентраций и pK_a будут представлены в таблице. Распечатайте полученный *отчет*.

Для *защиты* индивидуального задания необходимо:

- 1) объяснить, какие изменения и почему происходят с кривой титрования смеси при изменении концентраций компонентов;
- 2) обосновать, при каких соотношениях концентраций компонентов смеси можно провести их раздельное определение.

Пример компьютерного расчета кривой титрования

Задание: провести компьютерный расчет кривой титрования гидразина N_2H_4 .

Гидразин в водном растворе является слабым основанием:



В справочнике [1 или 2] находим для него значение $pK_b = 6,03$.

На главной странице документа Microsoft Excel «Расчет кривых кислотно-основного титрования» нажимаем кнопку **Основание** и переходим на лист расчета кривой титрования оснований (рис. 5).

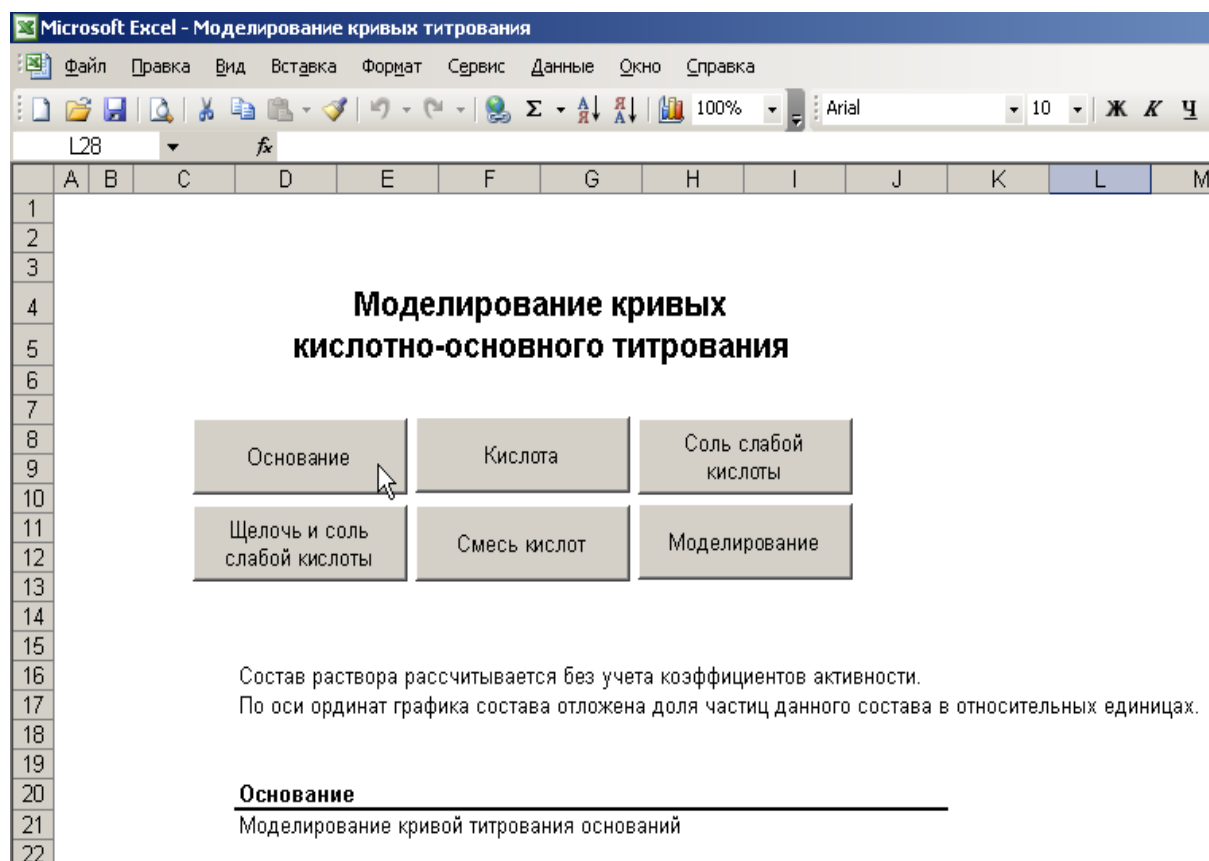


Рис. 5. Переход к разделу **Основания** с главной страницы

На листе **Основания** вводим в отмеченные ячейки название вещества «Гидразин», табличное значение pK_b «6,03» и фамилию «Иванов» (рис. 6). В ячейку pK_2 следует ввести «100», т. к. гидразин является однокислотным основанием.

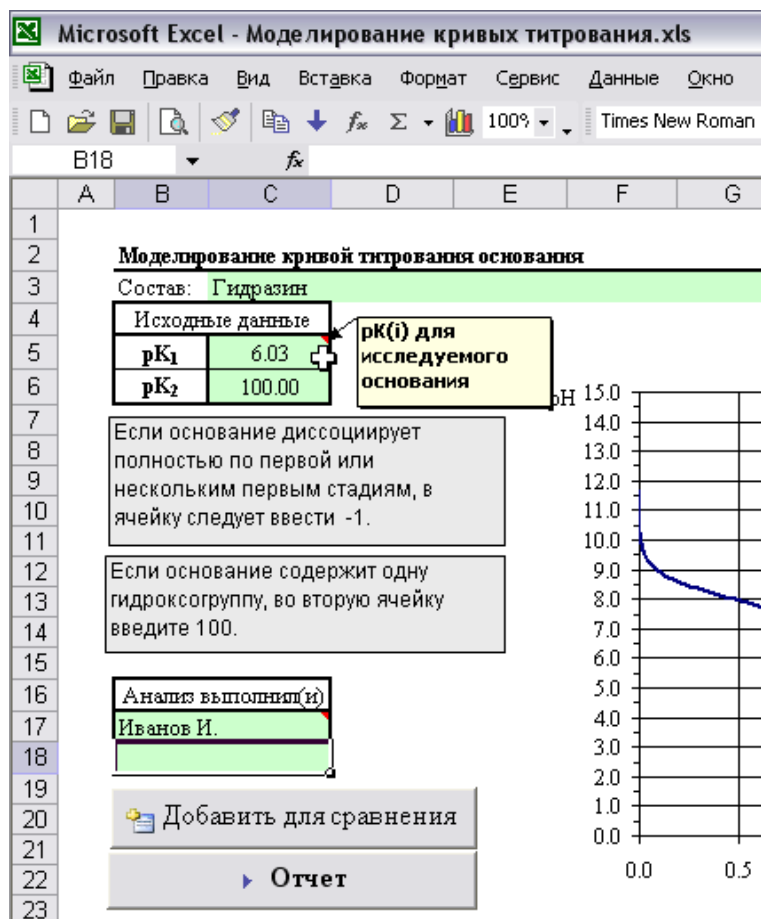


Рис. 6. Ввод данных для расчета кривой титрования гидразина

На экране появились кривая титрования гидразина (рис. 7, а) и кривые состава раствора в виде диаграммы распределения различных форм в зависимости от значения pH раствора (рис. 7, б).

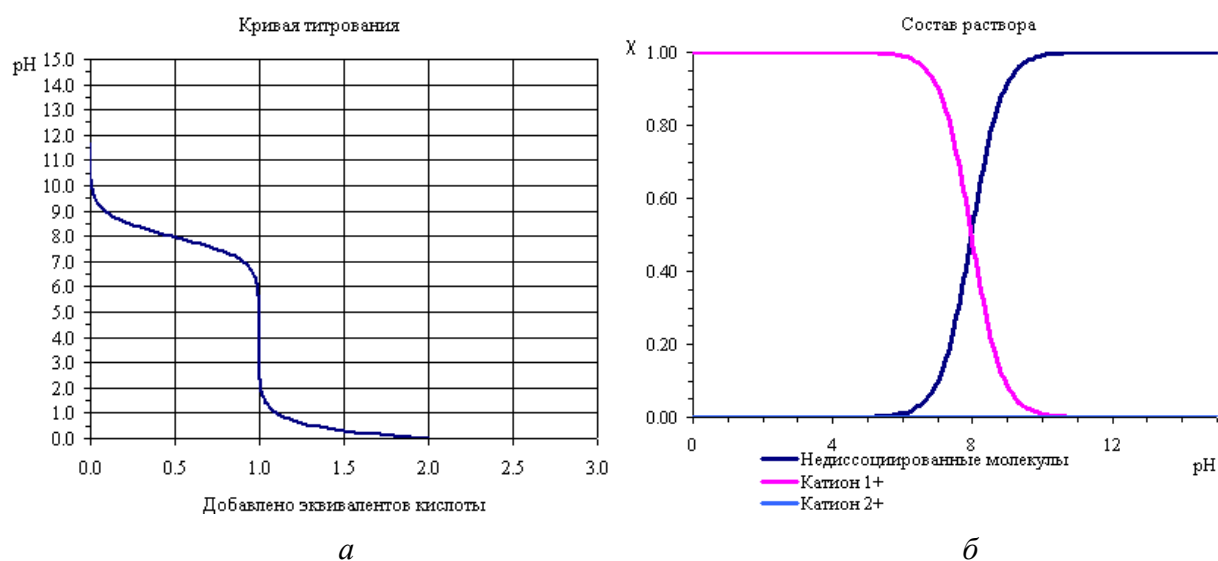


Рис. 7. Смоделированная кривая титрования (а) и кривые состава раствора (б)

Нажимаем кнопку **Отчет** и распечатываем сформированный отчет (рис. 8).

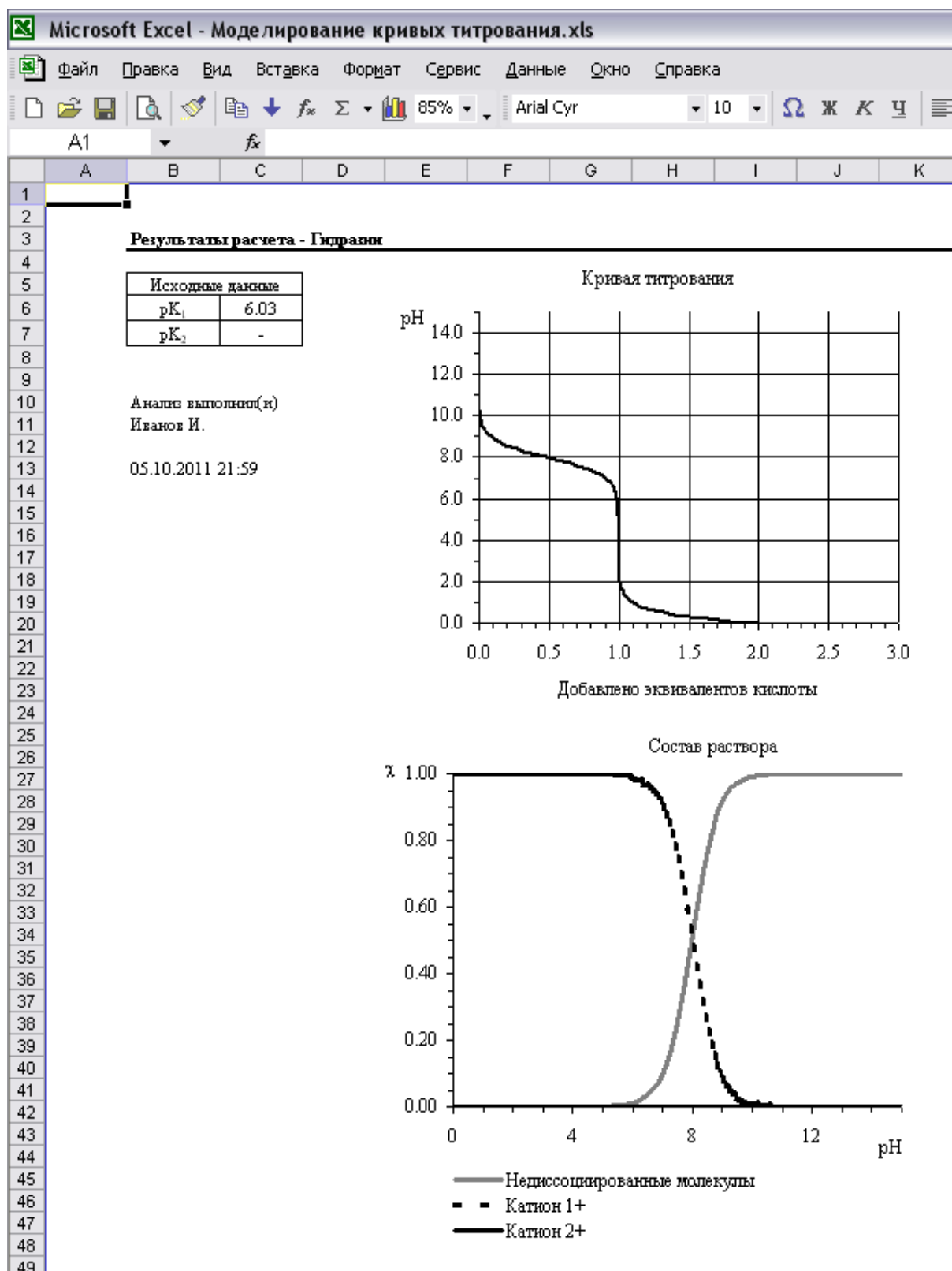
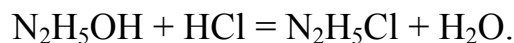


Рис. 8. Вид отчета для печати

Защита задания

1. **Запишем уравнение реакции**, протекающей при титровании раствора гидразина сильной кислотой, например, HCl:



2. На диаграмме распределения имеются две кривые. Подписываем их (рис. 9):

Недиссоциированные молекулы – $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Катион 1+ – N_2H_5^+ .

Катион 2+ – отсутствует, т. к. основание однокислотное.

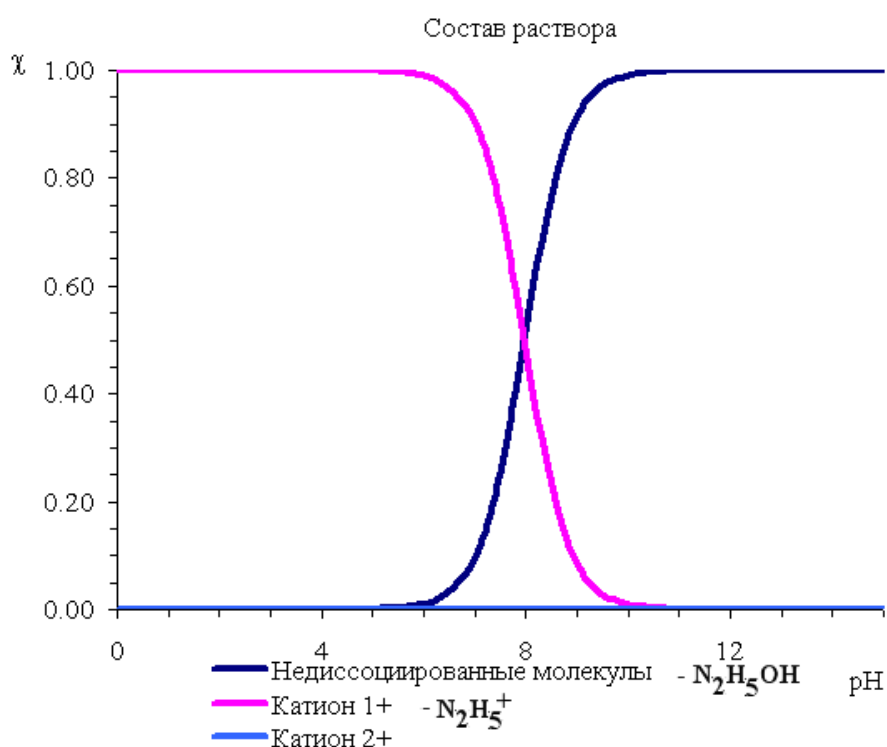


Рис. 9. Обозначение кривых на диаграмме распределения

3. **Объясняем вид смоделированной кривой** титрования гидразина. Кривая имеет один скачок, поскольку титруется одно однокислотное основание. Скачок не очень большой, т. к. гидразин является слабым основанием.

4. Подведя курсор к точкам начала и конца скачка, **определяем значения pH в этих точках** – 6,2 и 2,2 (рис. 10). Судя по величине скачка, равной 4 ед. pH , гидразин вполне возможно оттитровать.

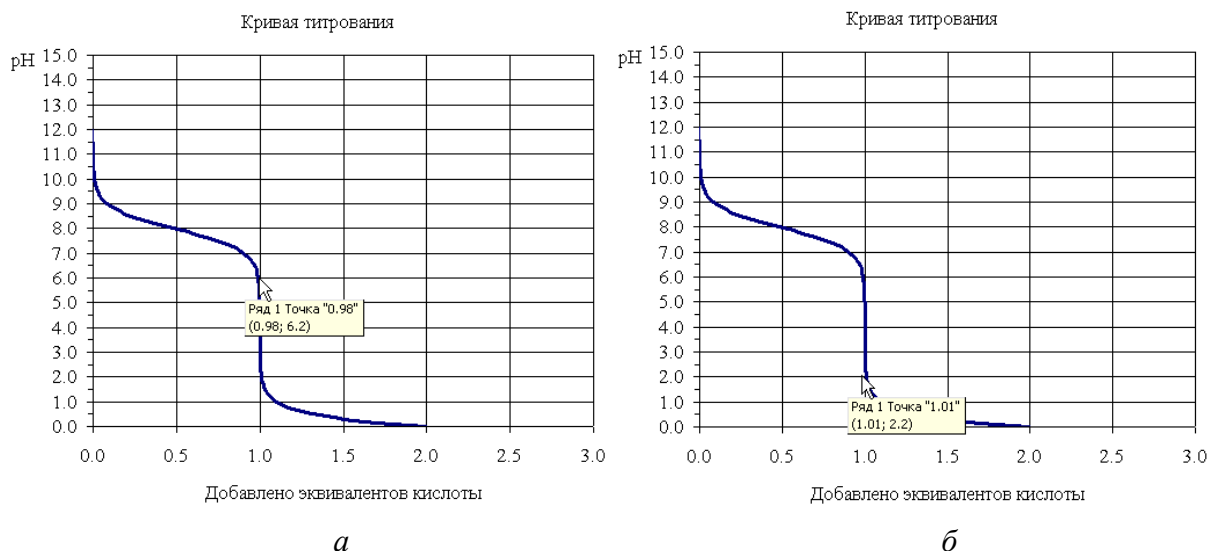


Рис. 10. Определение pH в точках начала (*а*) и конца (*б*) титрования

5. По справочнику [1 или 2] **выбираем подходящий индикатор** так, чтобы его интервал перехода находился в пределах скачка кривой титрования гидразина. Нам подходят следующие индикаторы (рис. 11):

Индикатор	Интервал перехода
Метилоранжевый (МО)	3,1–4,0
Бромфеноловый синий (БФС)	3,0–4,6
Метилоранжевый (МК)	4,2–6,2

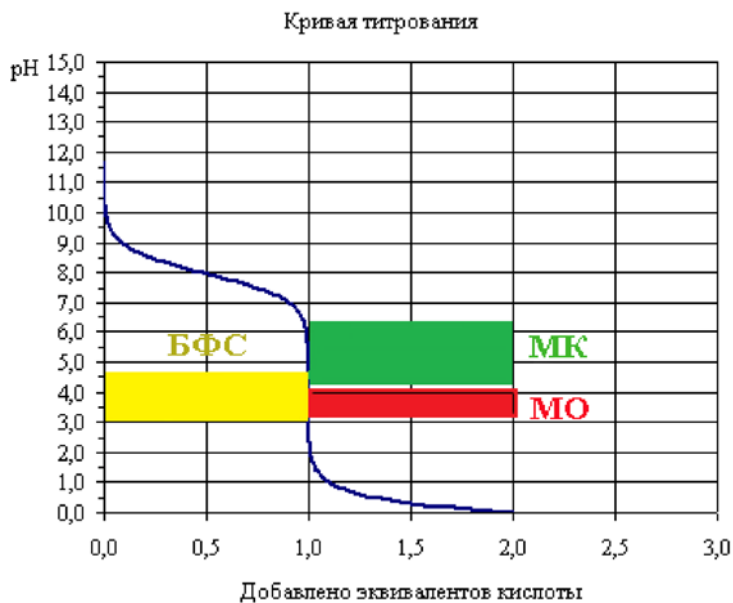


Рис. 11. Выбор индикатора для титрования гидразина

Подведя курсор к точке эквивалентности (т. э.), определяем значение pH в ней, равное 4,2 (рис. 12). Следовательно, из трех указанных индикаторов лучше всего взять бромфеноловый синий, поскольку т. э. находится почти в середине его интервала перехода. В этом случае индикаторная погрешность титрования будет меньше.

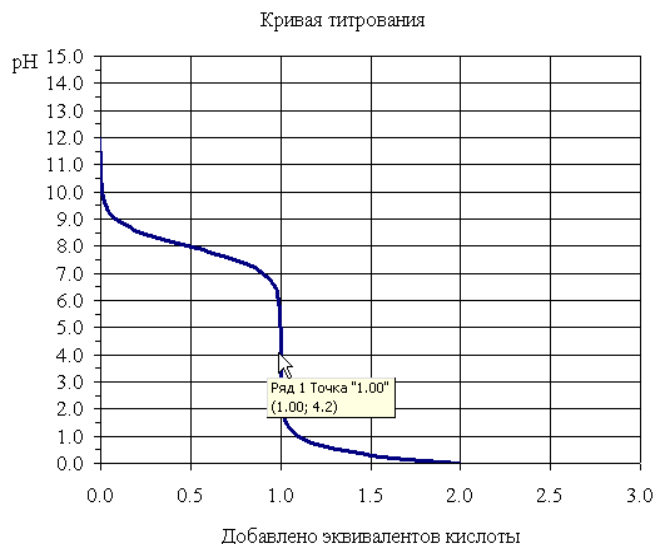


Рис. 12. Определение pH в точке эквивалентности

6. Запишем формулы для расчета результатов титрования. Если для титрования взяли *аликвотную часть* раствора гидразина $V(N_2H_5OH)$ мл, и на ее титрование пошло $V(HCl)$ мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией $C(HCl)$ моль экв/л, то *концентрация* гидразина, моль экв/л, в пробе рассчитывается по формуле:

$$C(N_2H_5OH) = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{V(N_2H_5OH)}$$

Если для титрования взяли *произвольный объем* анализируемого раствора, и на титрование гидразина в нем пошло $V(HCl)$ мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией $C(HCl)$ моль экв/л, то *масса* гидразина рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned} m(N_2H_5OH) &= \\ &= C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M(N_2H_5OH) = \\ &= C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 50,0603 \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} m(N_2H_4) &= \\ &= C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M(N_2H_4) = \\ &= C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 32,045. \end{aligned}$$

Точные молярные массы можно взять из справочника [1 или 2] либо воспользоваться программой Calculator for Chemists [3] или аналогичной. Для этого в поле ввода программы следует ввести формулу вещества и нажать Enter. В результате отобразится значение его молярной массы (рис. 13). Значения молярных масс, взятые из справочника и вычисленные с помощью программы, могут незначительно различаться (в 3–4 знаках после запятой).

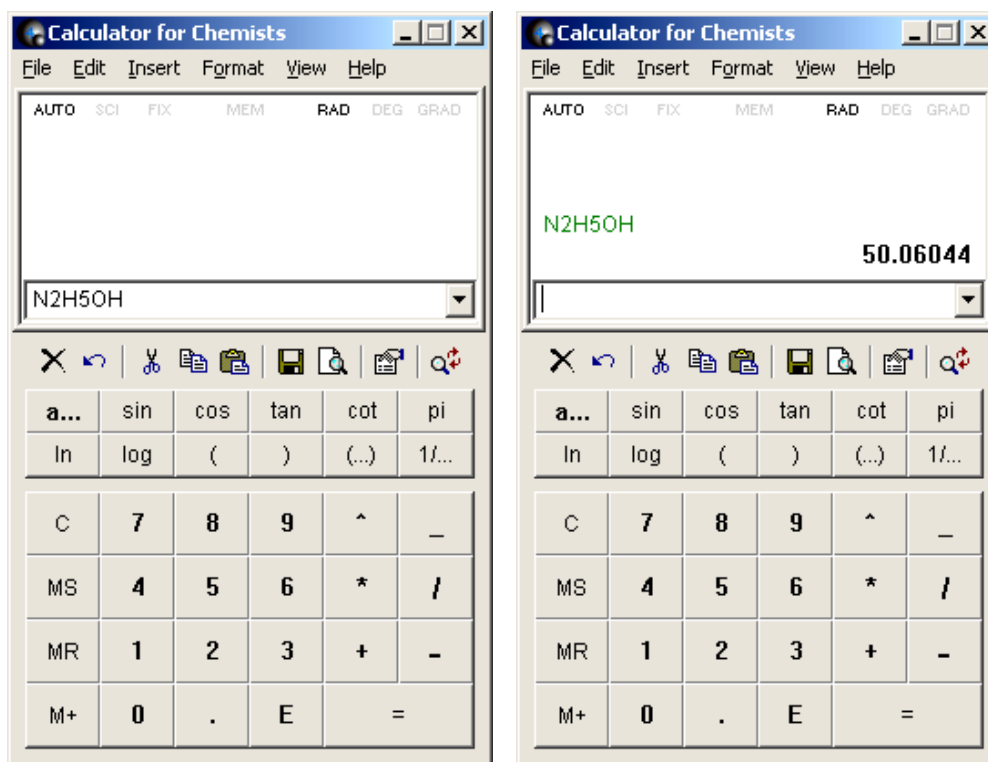


Рис. 13. Вычисление молярной массы с использованием Calculator for Chemists

7. На кривой титрования укажем качественный состав раствора на различных этапах титрования и запишем формулы для расчета значения pH раствора на каждом этапе.

Таблица 10

Расчет значения pH раствора на различных этапах титрования

Этап титрования	Состав раствора	Расчет pH
До начала титрования	N_2H_5OH	$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн.}}$
До т. э.	$N_2H_5OH_{\text{ост.}}$ и N_2H_5Cl	$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}$
Т. э.	N_2H_5Cl	$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$
После т. э.	N_2H_5Cl и $HCl_{\text{изб.}}$	$pH = -\lg C(HCl)_{\text{изб.}}$

8. По заданию преподавателя рассчитаем значение pH в нескольких точках кривой титрования, получив следующие **дополнительные сведения**:

$$\begin{aligned} C(N_2H_5OH) &= 0,08 \text{ моль/л;} \\ C(HCl) &= 0,1 \text{ моль/л;} \\ V(N_2H_5OH) &= 50 \text{ мл;} \\ &\text{добавлено HCl} - 10, 25, 40 \text{ и } 40,5 \text{ мл.} \end{aligned}$$

По закону эквивалентов найдем объем HCl, который потребуется для достижения т. э.:

$$V(HCl)_{т.э.} = \frac{C(N_2H_5OH) \cdot V(N_2H_5OH)}{C(HCl)} = \frac{0,08 \cdot 50}{0,1} = 40 \text{ мл.}$$

Следовательно, первые две точки на кривой титрования находятся до т. э., третья – сама т. э., а четвертая – после т. э.

а) Добавлено 10 мл раствора HCl \Rightarrow

$$n(HCl) = C(HCl) \cdot V(HCl) = 0,1 \cdot 10 = 1 \text{ ммоль (добавлено);}$$

$$n(N_2H_5OH) = C(N_2H_5OH) \cdot V(N_2H_5OH) = 0,08 \cdot 50 = 4 \text{ ммоль (было)} \Rightarrow$$

образовался 1 ммоль N_2H_5Cl и осталось $4 - 1 = 3$ ммоль N_2H_5OH .

Поскольку

$$\frac{C_{осн.}}{C_{соли}} = \frac{n_{осн.} \cdot V_{р-ра}}{V_{р-ра} \cdot n_{соли}} = \frac{n_{осн.}}{n_{соли}},$$

то в формулу можно подставить отношение количеств веществ:

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_{осн.}}{C_{соли}} = 14 - 6,03 + \lg \frac{3}{1} = 8,45.$$

б) Добавлено 25 мл раствора HCl \Rightarrow

$$n(HCl) = C(HCl) \cdot V(HCl) = 0,1 \cdot 25 = 2,5 \text{ ммоль (добавлено);}$$

$$n(N_2H_5OH) = C(N_2H_5OH) \cdot V(N_2H_5OH) = 0,08 \cdot 50 = 4 \text{ ммоль (было)} \Rightarrow$$

образовалось 2,5 ммоль N_2H_5Cl и осталось $4 - 2,5 = 1,5$ ммоль N_2H_5OH .

Расчет проводим аналогично предыдущему:

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_{осн.}}{C_{соли}} = 14 - 6,03 + \lg \frac{1,5}{2,5} = 7,75.$$

в) Добавлено 40 мл раствора HCl \Rightarrow

$$n(HCl) = C(HCl) \cdot V(HCl) = 0,1 \cdot 40 = 4 \text{ ммоль (добавлено);}$$

$$n(N_2H_5OH) = C(N_2H_5OH) \cdot V(N_2H_5OH) = 0,08 \cdot 50 = 4 \text{ ммоль (было)} \Rightarrow$$

образовалось 4 ммоль N_2H_5Cl , которые находятся в растворе, имеющем суммарный объем $50 + 40 = 90$ мл \Rightarrow концентрация соли равна:

$$C_{\text{соли}} = \frac{n_{\text{соли}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{4 \text{ ммоль}}{90 \text{ мл}} = 0,04444 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем pH в т. э.:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 6,03 - \frac{1}{2} \lg 0,04444 = 4,66.$$

г) Добавлено 40,5 мл раствора HCl \Rightarrow

$$n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 40,5 = 4,05 \text{ ммоль (добавлено);}$$

$$n(\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}) = C(\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot V(\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,08 \cdot 50 = 4 \text{ ммоль (было)} \Rightarrow$$

образовалось 4 ммоль $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, и в избытке осталось $4,05 - 4 = 0,05$ ммоль HCl, которые находятся в растворе, имеющем суммарный объем $50 + 40,5 = 90,5$ мл \Rightarrow избыточная концентрация кислоты равна:

$$C(\text{HCl})_{\text{изб.}} = \frac{n(\text{HCl})_{\text{изб.}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,05 \text{ ммоль}}{90,5 \text{ мл}} = 5,525 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем pH :

$$pH = -\lg C(\text{HCl})_{\text{изб.}} = -\lg(5,525 \cdot 10^{-4}) = 4 - \lg 5,525 = 4 - 0,74 = 3,26.$$

9. Объясним, как изменится вид кривой титрования гидразина при уменьшении его концентрации до 0,1 моль/л, если кривая была смоделирована для концентрации 1 моль/л: при уменьшении концентрации титруемого вещества скачок на кривой титрования уменьшится.

Пример компьютерного расчета кривых титрования с варьированием констант кислотности и основности

Задание: сопоставить кривые титрования четырех солей трехосновных кислот: ортобората натрия Na_3BO_3 , ортованадата калия K_3VO_4 , цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (соль лимонной кислоты) и арсената натрия Na_3AsO_4 .

В справочнике [1 или 2] находим значения $pK_{a,i}$ соответствующих кислот:

Кислота	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$	$pK_{a,3}$
Ортоборная	9,15	12,74	13,80
Ортованадиевая	3,74	9,50	14,40
Лимонная	3,13	4,66	6,40
Мышьяковая	2,25	6,77	11,53

Наглавной странице документа Microsoft Excel «Расчет кривых кислотно-основного титрования» нажимаем кнопку **Соль слабой кислоты** и переходим на соответствующий лист.

Вводим в отмеченные ячейки название первой соли «Ортоборат натрия», табличные значения pK_1 «9,15», pK_2 «12,74» и pK_3 «13,80» ортоборной кислоты и фамилию «Иванов». В четвертую выделенную ячейку pK_4 вводим «100», т. к. соль образована трехосновной кислотой.

На экране появились кривая титрования ортобората натрия (рис. 14) и кривые состава раствора в виде диаграммы распределения различных форм в зависимости от значения pH раствора.

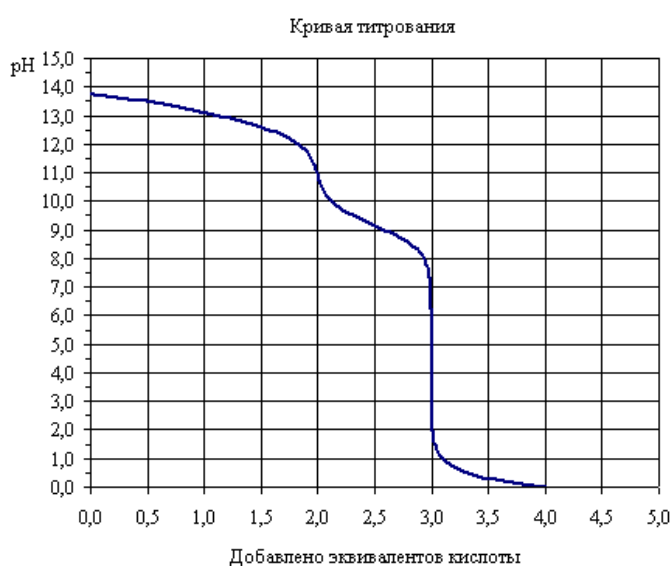


Рис. 14. Кривая титрования ортобората натрия

Переносим полученную кривую титрования на сводный график, находящийся на листе **Моделирование**, используя кнопку **Добавить для сравнения**. После добавления кривой в нижней части листа (под графиком) появится ее номер и название. Аналогично проводим расчет кривых титрования остальных солей (рис. 15), каждый раз добавляя их на сводный график.

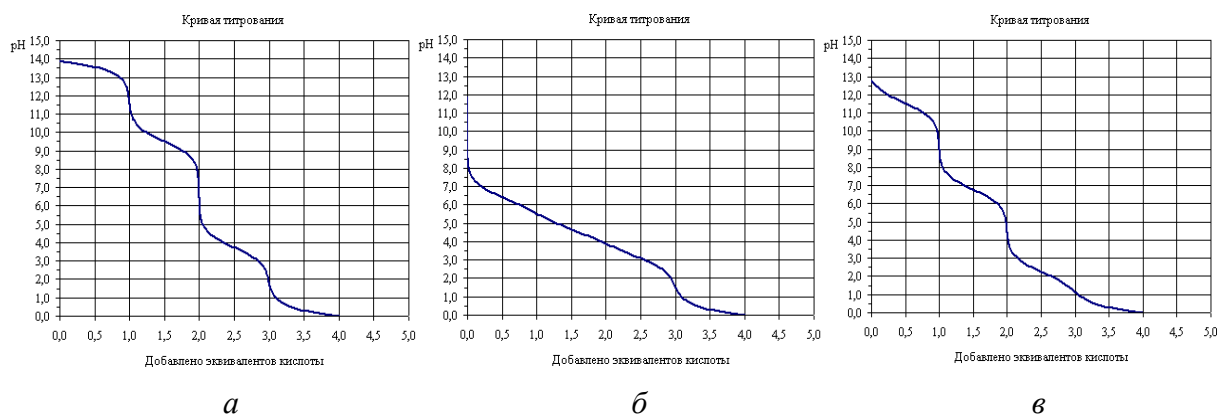


Рис. 15. Кривые титрования солей:
a – ортованадат калия; *б* – цитрат натрия; *в* – арсенат натрия

После добавления последней кривой на графике, расположенном на листе **Моделирование**, отобразится серия из 4 кривых титрования солей, образованных трехосновными кислотами различной силы, при одинаковой концентрации (рис. 16).

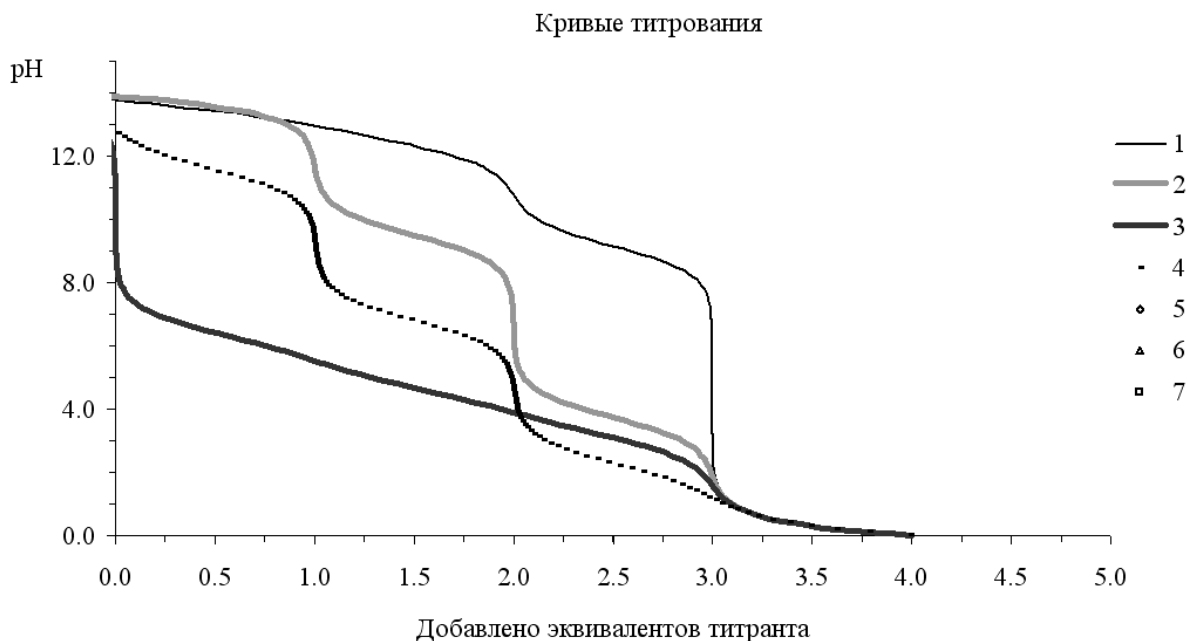


Рис. 16. Кривые титрования солей
 трехосновных кислот

Названия солей и значения $pK_{a,i}$ соответствующих кислот представлены в таблице. Распечатаем полученный отчет (рис. 17).

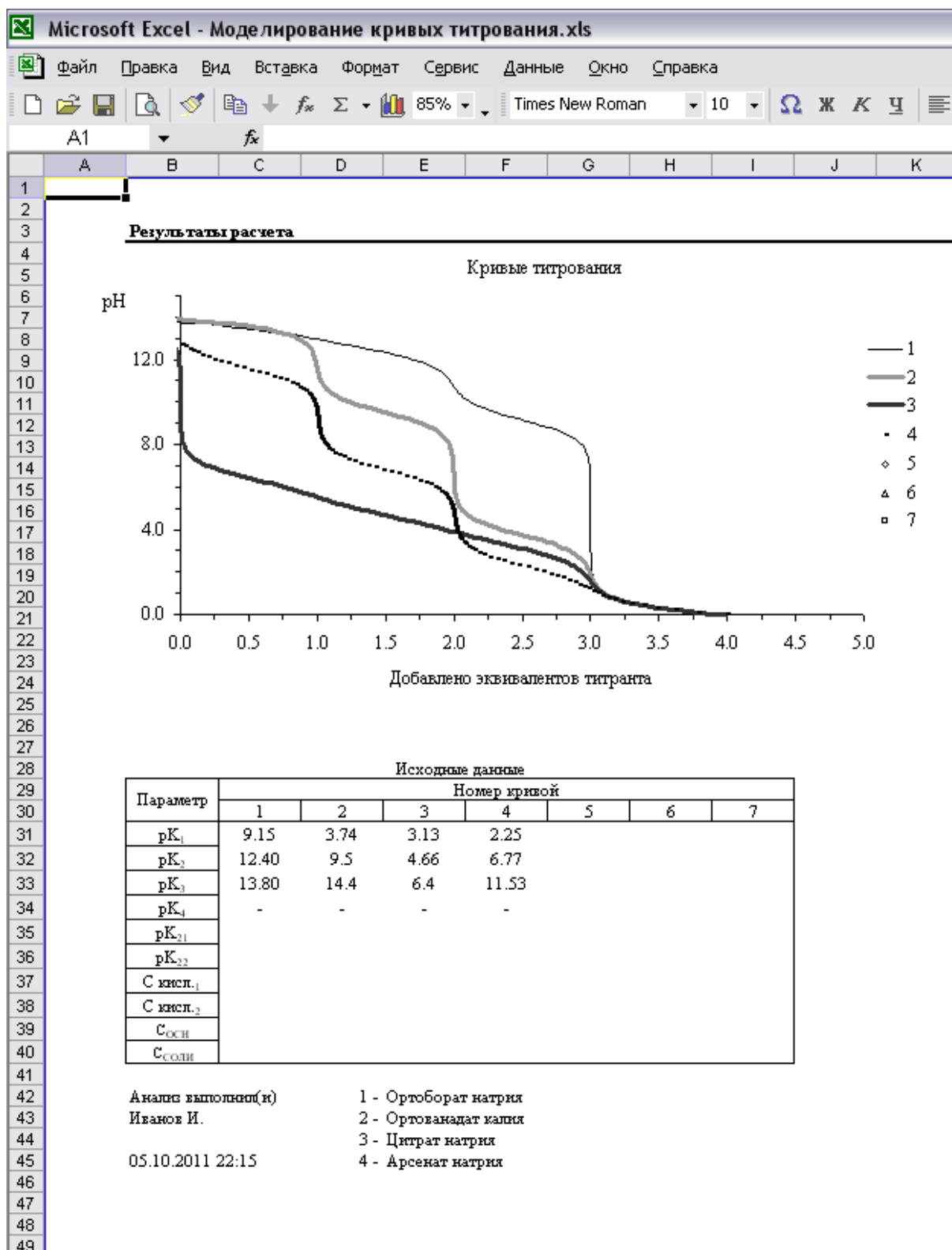


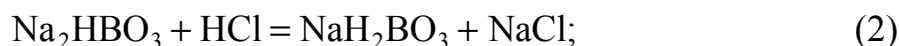
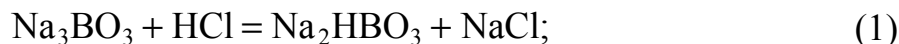
Рис. 17. Вид отчета по расчету кривых титрования различных веществ

Защита задания

1. Объясним вид полученных кривых титрования.

Кривая 1 – ортоборат натрия

При титровании Na_3BO_3 раствором сильной кислоты, например, HCl , могут последовательно протекать реакции:



На основании табличных значений $pK_{a,1}$, $pK_{a,2}$ и $pK_{a,3}$ ортоборной кислоты рассчитаем значения pK_b образованных ею анионов:

$$pK_b(\text{BO}_3^{3-}) = 14 - pK_{a,3}(\text{H}_3\text{BO}_3) = 14 - 13,80 = 0,20;$$

$$pK_b(\text{HBO}_3^{2-}) = 14 - pK_{a,2}(\text{H}_3\text{BO}_3) = 14 - 12,74 = 1,26;$$

$$pK_b(\text{H}_2\text{BO}_3^-) = 14 - pK_{a,1}(\text{H}_3\text{BO}_3) = 14 - 9,15 = 4,85.$$

Рассчитаем значения ΔpK_b :

$$1,26 - 0,20 = 1,06;$$

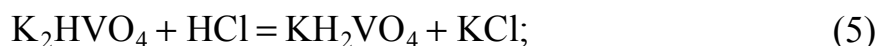
$$4,85 - 1,26 = 3,59.$$

Из полученных данных видно, что анионы BO_3^{3-} и HBO_3^{2-} будут титроваться вместе, поскольку различие в значениях их $pK_b = 1,06$ очень мало. При этом скачок должен наблюдаться, поскольку эти анионы являются достаточно сильными основаниями. Следовательно, первый скачок на кривой титрования ортобората должен соответствовать суммарному протеканию реакций (1) и (2), а положение т. э. по оси абсцисс – расходу 2 моль титранта на 1 моль соли.

Анионы HBO_3^{2-} и H_2BO_3^- могут оттитроваться отдельно, т. к. различие в значениях их pK_b приближается к 4 порядкам ($\Delta pK_b = 3,59$). При этом $pK_b(\text{H}_2\text{BO}_3^-) = 4,85$, чего вполне достаточно для получения четкого скачка. Поэтому на кривой титровании ортобората второй скачок отвечает отитрованию иона H_2BO_3^- до борной кислоты в соответствии реакцией (3). Расход титранта между первой и второй т. э. составляет 1 моль титранта на 1 моль соли.

Кривая 2 – ортованадат калия

При титровании K_3VO_4 раствором сильной кислоты, например, HCl , могут последовательно протекать реакции:



На основании табличных значений $pK_{a,1}$, $pK_{a,2}$ и $pK_{a,3}$ ортованадиевой кислоты рассчитаем значения pK_b образованных ею анионов:

$$pK_b(\text{VO}_4^{3-}) = 14 - pK_{a,3}(\text{H}_3\text{VO}_4) = 14 - 14,4 = -0,4;$$

$$pK_b(\text{HVO}_4^{2-}) = 14 - pK_{a,2}(\text{H}_3\text{VO}_4) = 14 - 9,5 = 4,5;$$

$$pK_b(\text{H}_2\text{VO}_4^-) = 14 - pK_{a,1}(\text{H}_3\text{VO}_4) = 14 - 3,74 = 10,26.$$

Рассчитаем значения ΔpK_b :

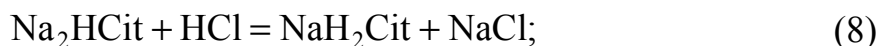
$$4,5 - (-0,4) = 4,9;$$

$$10,26 - 4,5 = 5,76.$$

Как видно, анионы ортованадиевой кислоты различаются между собой по значениям pK_b более чем на 4 порядка, поэтому соль должна титроваться отдельно по каждой ступени. Судя по значениям pK_b , первый и второй скачки титрования будут четко выражены. Третий скачок будет маленьким, практически незаметным, поскольку анион H_2VO_4^- является очень слабым основанием с $pK_b = 10,26$. Расход титранта на достижение каждой т. э. составит 1 моль кислоты на 1 моль соли.

Кривая 3 – цитрат натрия

При титровании $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ раствором сильной кислоты, например, HCl , могут последовательно протекать реакции (для удобства записи обозначим органический анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ символом Cit^{3-}):



На основании табличных значений $pK_{a,1}$, $pK_{a,2}$ и $pK_{a,3}$ лимонной кислоты рассчитаем значения pK_b образованных ею анионов:

$$pK_b(\text{Cit}^{3-}) = 14 - pK_{a,3}(\text{H}_3\text{Cit}) = 14 - 6,40 = 7,60;$$

$$pK_b(\text{HCit}^{2-}) = 14 - pK_{a,2}(\text{H}_3\text{Cit}) = 14 - 4,66 = 9,34;$$

$$pK_b(\text{H}_2\text{Cit}^-) = 14 - pK_{a,1}(\text{H}_3\text{Cit}) = 14 - 3,13 = 10,87.$$

Рассчитаем значения ΔpK_b :

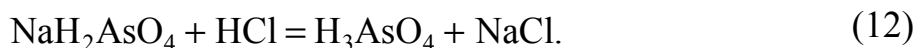
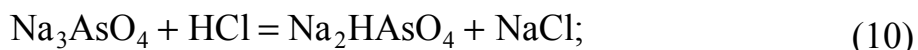
$$9,34 - 7,60 = 1,74;$$

$$10,87 - 9,34 = 1,53.$$

Как видно, анионы лимонной кислоты мало различаются между собой по значениям pK_b , поэтому на кривой титрования соли должна быть всего одна т. э., соответствующая оттитровыванию цитрата сразу по трем ступеням. Судя по абсолютным значениям pK_b , скачок будет очень маленьким, т. к. все три аниона являются очень слабыми основаниями. Расход титранта на достижение т. э. составит 3 моль кислоты на 1 моль соли.

Кривая 4 – арсенат натрия

При титровании Na_3AsO_4 раствором сильной кислоты, например, HCl , могут последовательно протекать реакции:



На основании табличных значений $pK_{a,1}$, $pK_{a,2}$ и $pK_{a,3}$ мышьяковой кислоты рассчитаем значения pK_b образованных ею анионов:

$$pK_b(\text{AsO}_4^{3-}) = 14 - pK_{a,3}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 14 - 11,53 = 2,47;$$

$$pK_b(\text{HAsO}_4^{2-}) = 14 - pK_{a,2}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 14 - 6,77 = 7,23;$$

$$pK_b(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) = 14 - pK_{a,1}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 14 - 2,25 = 11,75.$$

Рассчитаем значения ΔpK_b :

$$7,23 - 2,47 = 4,76;$$

$$11,75 - 7,23 = 4,52.$$

Как видно, анионы мышьяковой кислоты различаются между собой по значениям pK_b более чем на 4 порядка, поэтому соль должна титроваться отдельно по каждой ступени. При этом первый и второй скачки будут хорошо выражены, а третий будет отсутствовать, поскольку анион H_2AsO_4^- является очень слабым основанием с $pK_b = 11,75$. Расход титранта на достижение каждой т. э. составит 1 моль кислоты на 1 моль соли.

2. Объясним, какие изменения и почему происходят с кривыми титрования при изменении силы протолитов.

Несмотря на то, что для примера взяты однотипные соединения – средние соли трехосновных кислот, полученные кривые титрования различаются

между собой по количеству т. э., количеству и величине скачков титрования (табл. 11). Это связано с силой оснований – различных анионов, образованных слабыми кислотами.

Таблица 11

Сравнительный анализ кривых титрования солей трехосновных кислот

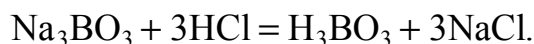
Соль	Т. э.		Скачки			
	Количество	Причина	Количество	I скачок	II скачок	III скачок
Ортоборат	2	Близкие значения pK_b двух ионов	2	Отсутствует, т. к. соль титруется по I и II ступеням сразу	Слабо выражен	Большой
Ортованадат	3	Разница между всеми последовательно взятыми значениями pK_b больше 4 порядков	3	Небольшой	Средний	Слабо выражен
Цитрат	1	Разница между всеми последовательно взятыми значениями pK_b меньше 4 порядков	1	Отсутствуют, т. к. соль титруется по I, II и III ступеням сразу		Очень слабо выражен из-за высоких значений pK_b всех трех ионов
Арсенат	3	Разница между всеми последовательно взятыми значениями pK_b больше 4 порядков	2	Средний	Небольшой	Отсутствует из-за высокого значения pK_b иона $H_2AsO_4^-$

Если разница между всеми последовательно взятыми значениями pK_b больше 4 порядков, то анионы титруются ступенчато, т. е. отдельно по I, II и III ступеням, каждой из которых отвечает т. э. Если же этот критерий не выполняется, то т. э. соответствуют оттитровыванию соли сразу по двум или трем ступеням.

Для того, чтобы скачок при конкретной т. э. был четко выражен, необходимо, чтобы значение pK_b соответствующего иона было как можно меньшим. При очень больших значениях pK_b скачки вообще исчезают. Кроме того, надо учитывать, что при титровании смеси, состоящей из протолитов различной силы, возможно уменьшение величины скачка титрования сильного основания в присутствии слабого из-за появления области буферных растворов.

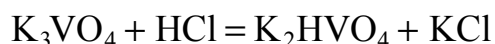
3. Обоснуем, в каких случаях и почему титрование протолита провести невозможно.

Ортоборат натрия Na_3BO_3 можно оттитровать только по всем трем ступеням сразу в соответствии с суммарным уравнением реакции:

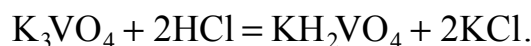


При этом $f_{\text{экв}}(\text{Na}_3\text{BO}_3) = \frac{1}{3}$. Титрование по I и II ступеням сразу проводить нецелесообразно, т. к. будет наблюдаться большая погрешность вследствие малой величины скачка.

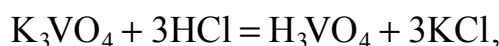
Ортованадат калия K_3VO_4 можно оттитровать по I, II или III ступени, используя различные индикаторы. При этом факторы эквивалентности соли будут различны. Так, при фиксировании первой т. э. завершается реакция



и $f_{\text{экв}}(\text{K}_3\text{VO}_4) = 1$. Вторая т. э. соответствует завершению реакции



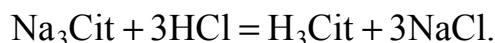
В этом случае $f_{\text{экв}}(\text{K}_3\text{VO}_4) = \frac{1}{2}$. При титровании до третьей т. э. протекает суммарная реакция



в которой $f_{\text{экв}}(\text{K}_3\text{VO}_4) = \frac{1}{3}$.

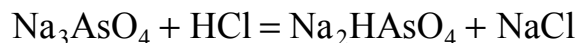
Судя по величинам скачков, оптимальным является титрование до второй т. э., которой соответствует самый большой скачок.

Цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ титруется сразу по трем ступеням в соответствии с суммарным уравнением реакции:

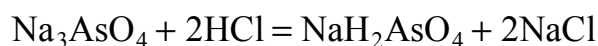


Однако титрование с требуемой точностью провести невозможно, поскольку скачок очень слабо выражен.

Арсенат натрия Na_3AsO_4 можно оттитровать либо до первой, либо до второй т. э. в зависимости от выбранного индикатора. При этом протекают следующие реакции:



завершается в первой т. э. $\Rightarrow f_{\text{экв}}(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = 1$;



завершается во второй т. э. $\Rightarrow f_{\text{экв}}(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = \frac{1}{2}$.

Титрование по всем трем ступеням провести невозможно ввиду отсутствия скачка.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аналитическая химия. Справочные материалы: учеб.-метод. пособие по дисциплинам «Аналитическая химия» и «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей / сост.: А. Е. Соколовский, Е. В. Радион; под общ. ред. Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2005. – 80 с.

2. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

3. EniG Chemistry Assistant ver. 3.0. Part I. Calculator for Chemists [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.periodni.com>. – Дата доступа: 05.10.2011.

**КОМПЬЮТЕРНЫЙ
РАСЧЕТ КРИВЫХ
КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО
ТИТРОВАНИЯ**

Составители: **Радион** Елена Вадимовна
Болвако Александр Константинович

Редактор *П. В. Прохоровская*
Компьютерная верстка *П. В. Прохоровская*
Корректор *П. В. Прохоровская*

УО «Белорусский государственный
технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.