

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА»
ІНСТИТУТ ПРИРОДНИЧИХ НАУК
Кафедра неорганічної та фізичної хімії**

Затверджено
на засіданні кафедри
неорганічної та фізичної хімії
протокол №__ від_____2015 р.

**Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи №6**

з курсу “Хімія аналітична”

**ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ.
КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ**

Методична розробка
доц. Мідак Л.Я.,
канд. хім. наук,
викладач Кузишин О.В.,
канд. ф.-м. наук

м. Івано-Франківськ
2015

Тема: Титриметричний аналіз. Кислотно-основне титрування.

Мета роботи: практично ознайомитися з методом кислотно-основного титрування; приготувати вихідні (стандартні) та робочі розчини; обґрунтувати вибір індикаторів; визначити вміст натрій гідроксиду в досліджуваному розчині. Ознайомитися з титриметричним аналізом суміші речовин; визначити вміст NaOH та Na₂CO₃ у розчині.

Знати:

- основи титриметричного аналізу;
- вимоги до хімічних реакцій, що покладені в основу титриметричного аналізу;
- суть кислотно-основного титрування;
- робочі розчини та індикатори, які використовуються в кислотно-основному титруванні;
- вимоги до індикаторів;
- суть способу Уордера для титрування суміші.

Вміти:

- приготувати робочі розчини;
- скласти установку для титрування;
- заповнити бюретку розчином титранту;
- встановити титр та концентрацію за стандартним розчином;
- здійснити титрування досліджуваної проби в присутності індикатора;
- встановити точку еквівалентності;
- здійснити розрахунки та статистичну обробку експериментальних результатів.

Самостійна робота на занятті

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Обговорення основних питань теми та складання алгоритму роботи.
3. Виконання лабораторної роботи.
4. Обговорення та математична обробка експериментальних результатів.
5. Формулювання висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

Теоретичні відомості

1. Основи титриметричного аналізу.

Титриметричний аналіз (титриметрія) – метод кількісного аналізу, за яким кількість речовини встановлюють шляхом точного вимірювання об'єму розчину реагента (титранта), який вступив у хімічну взаємодію з речовиною, що визначається. Концентрація розчину титранта повинна бути точно відомою, як правило, через молярну концентрацію еквівалентів речовини або титр. Операція, під час якої розчин титранта доливають до розчину речовини, що визначається (розчин-аналіт), називається **титруванням**. Об'єм розчину титранта точно вимірюється за допомогою бюретки. Момент хімічної реакції, коли кількості взаємодіючих речовин хімічно

еквівалентні, називається **точкою еквівалентності** (т.е.). Для встановлення точки еквівалентності у досліджуваній розчин додають **індикатор** – речовину, яка змінює свої фізико-хімічні властивості залежно від умов реакційного середовища. Титрування з індикатором приваблює простотою методики і не потребує складного обладнання.

У точці еквівалентності виконується співвідношення:

$$C_{\text{екв}}(A) \cdot V(A) = C_{\text{екв}}(B) \cdot V(B),$$

де А та В речовини, які під час титрування хімічно взаємодіють.

У титриметрії вміст речовини у розчині позначають через молярну концентрацію еквівалентів речовини (традиційна назва – нормальна концентрація, $C_{\text{екв}}$, моль/л або н.) і титр (Т, г/мл).

Залежно від типу хімічної реакції, яка покладена в основу аналізу, у титриметрії виділяють такі методи:

- метод кислотно-основного титрування;
- метод осадження;
- метод окисно-відновного титрування (редоксиметрія);
- метод з використанням реакцій комплексоутворення (комплексометрія).

Хімічні реакції, які застосовують у титриметрії, мають перебігати з високою швидкістю до кінця та відповідно до рівняння реакції.

Відповідно до типу реакцій, на яких ґрунтується титриметричне визначення, методики титриметричного аналізу мають певні відмінності. Для кожної методики характерними є *вибір титранта, індикатора, умов перебігу хімічної реакції*.

Об'єм розчинів у титриметрії вимірюють, заповнюючи ним посуд відомого об'єму. Одиницею об'єму в СІ є м³, хоча на практиці широке застосування має позасистемна одиниця – літр (л) та її похідна величина (мл).

Під час титрування слід дотримуватися таких правил:

- швидкість виливання рідини не повинна перевищувати 5 - 6 крапель у секунду, а наближаючись до точки еквівалентності, - до 1 краплі в секунду;
- титрування кожної наступної аліквоти (певного об'єму аналітичного розчину) слід розпочинати з нульової позначки шкали бюретки;
- об'єм титранта, який витрачається на титрування однієї аліквоти, має дорівнювати близько половини місткості бюретки;
- відлік за шкалою бюретки здійснюють з точністю до 0,03 мл, умовно поділяючи мінімальну поділку на три частини. Пам'ятаємо, об'єм 1 краплі є в межах зазначеної точності вимірювання.

2. Метод кислотно-основного титрування.

Метод кислотно-основного титрування ґрунтується на реакції нейтралізації:



Цей метод титриметричного аналізу використовують для кількісного визначення кислот, основ та солей, які гідролізують у водних розчинах. Як робочі розчини використовують розбавлені (0,1н.-0,05н.) розчини HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH. Для встановлення титру робочих розчинів використовують вихідні речовини, які

відповідають вимогам до речовин стандартів: натрій карбонат, декагідрат натрій тетраборат (бура), оксалатна кислота та інші.

Реакції кислотно-основного титрування, залежно від природи реагуючих кислот і основ, мають різне місцезнаходження точки еквівалентності в інтервалі значень рН. Для встановлення точки еквівалентності (кінця титрування) реакцій кислотно-основної взаємодії використовують індикатори – органічні барвники (амфоліти), які змінюють забарвлення залежно від зміни концентрації йонів H^+ і OH^- . Зміна забарвлення індикаторів пов'язана з процесом таутомерії органічних молекул, що містять хромофорну групу (табл. 1).

Таблиця 1

Найважливіші кислотно-основні індикатори

Індикатори	Інтервал переходу рН	Забарвлення		рТ
		у кислому середовищі	у лужному середовищі	
Метилловий оранжевий	3,2-4,4	Червоне	Жовте	4
Метилловий червоний	4,2-6,2	Червоне	Жовте	5
Фенолфталеїн	8,2-10,0	Безбарвне	Червоне	9
Тимолфталеїн	9,3-10,5	Безбарвне	Синє	10

Кислотно-основні індикатори мають відповідати таким вимогам:

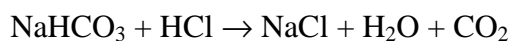
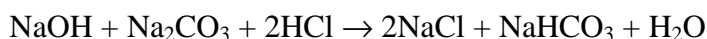
- 1) забарвлення індикатора при різних значеннях рН повинно чітко розрізнятися;
- 2) зміна забарвлення індикатора має відбуватися у чітко визначеному вузькому інтервалі значень рН;
- 3) забарвлення індикатора повинно бути інтенсивним;
- 4) кількість титранту, необхідного для зміни забарвлення індикатора, має бути настільки малою, щоб не спотворювати результати титрування;
- 5) зміна забарвлення індикатора повинна мати оборотний характер.

Кислотно-основне титрування виконують у спосіб прямого або зворотного титрування (титрування залишку).

3. Титриметричний аналіз суміші речовин.

Натрій гідроксид, поглинаючи CO_2 з повітря, має домішки натрій карбонату. У таких та інших випадках вміст натрій карбонату визначають методом кислотно-основного титрування (**спосіб Уордера**).

Взаємодія $NaOH$ і Na_2CO_3 може бути представлена рівняннями:



Реакція нейтралізації перебігає у дві стадії, відповідно маємо дві точки еквівалентності, які можна зафіксувати двома індикаторами. Першу (рН=8,3) встановлюємо за допомогою фенолфталеїну (ІІІ=8-10), другу – (рН=3,85) – метиловим оранжевим (ІІІ=3,2-4,4).

Таким чином, у присутності фенолфталеїну буде відтитрований увесь NaOH та половина Na_2CO_3 , а в присутності метилоранжу буде відтитрована друга половина кількості Na_2CO_3 .

Прилади та реактиви: бюретка, 25 мл піпетка, 10 або 15 мл, мірні колби, 50, 100 мл, колби для титрування, градуйована піпетка, набір денсиметрів, мірний циліндр, хлоридна кислота (25-30%), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (крист.), розчин-аналіт NaOH, розчин-аналіт суміші Na_2CO_3 -NaOH, індикатори метиловий оранжевий та фенолфталеїн.

Зміст роботи

1. Приготування робочих розчинів.

1.1. Приготування робочого розчину HCl, $C_{\text{екв}} = 0,1$ моль/л, (0,1 н.), $V = 250$ мл.

Для приготування 0,1 н. розчину HCl використовують розчин кислоти з масовою часткою 25-30%. Перш за все необхідно точно встановити масову частку HCl у вихідному розчині. Для цього, користуючись денсиметрами, вимірюють густину розчину і за її значенням знаходять у довіднику масову частку. За цими даними виконують обчислення, скільки мл вихідного розчину необхідно для приготування 250 мл 0,1 н. розчину HCl. За допомогою градуйованої піпетки або мірної пробірки відбирають розрахований об'єм вихідного розчину кислоти і переносять його в мірну колбу місткістю 250 мл, доливають дистильовану воду до кругової мітки і ретельно перемішують.

1.2. Приготування стандартного розчину бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), $C_{\text{екв}} = 0,1$ моль/л, (0,1н.), $V = 50$ мл.

Для встановлення точного значення титру та концентрації $C_{\text{екв}}$ робочого розчину HCl як стандартний використовують розчин кристалогідрату натрій тетраборату, який готують за наважкою солі. Кристалогідрат натрій тетраборату відповідає вимогам до стандартів. Під час титрування сильною кислотою відбувається реакція за сумарним рівнянням:



Для приготування 50 мл 0,1 н. розчину бури необхідно розрахувати наважку (в г) за формулою:

$$m = \frac{C_{\text{екв}} \cdot M_{\text{Е}} \cdot V}{1000}$$

Розраховану наважку солі зважують у бюксі на технохімічних терезах, а потім більш точно – на аналітичних терезах.

Наважку солі кількісно переносять, користуючись лійкою, у чисту мірну колбу місткістю 50 мл. Для розчинення солі в мірну колбу наливають приблизно 1/2 об'єму дистильованої води, нагрівають на водяній бані до повного розчинення солі, потім охолоджують до кімнатної температури і доводять водою до мітки. Одержаний розчин ретельно перемішують. Значення титру та молярної концентрації одержаного розчину обчислюють за формулами:

$$T = \frac{m}{V}, \text{ г/мл}; C_{\text{екв}} = \frac{T \cdot 1000}{M_E}, \text{ моль/л}$$

$$M_E(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,68 \text{ г/моль.}$$

1.3. Встановлення титру та молярної концентрації HCl за стандартним розчином бури (методом піпеткування).

Розчин бури, приготовлений за наважкою, використовують для встановлення точної концентрації робочого розчину HCl . Визначення здійснюють прийомом піпетування.

Ретельно вимиту бюретку двічі споліскують робочим розчином (невеликими порціями розчину) та заповнюють її, слідкуючи, щоб капіляр був без повітряної бульбашки. Після цього меніск рідини у бюретці доводять до нульової мітки. Піпеткою об'ємом 10 мл, яку заздалегідь сполоснули розчином бури, відбирають аліквоту цього розчину цієї солі і переносять (дотримуючись правил роботи з аналітичними піпетками) в колбу для титрування (колбу Ерленмейєра). Сюди ж добавляють 2-3 краплі індикатора метилового оранжевого та виконують титрування розчину до моменту чіткого переходу забарвлення від жовтого до червоного (рожевого). Титрування виконують 3-4 рази, приймаючи результат першого за орієнтир.

Остаточний результат титрування знаходять як середнє арифметичне трьох найбільш близьких значень. За остаточним результатом обчислюють концентрацію і титр хлоридної кислоти:

$$C_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7),$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot M_E(\text{HCl})}{1000}, \text{ г/мл}$$

2. Визначення вмісту натрій гідроксиду в розчині невідомої концентрації методом кислотно-основного титрування.

У мірній колбі місткістю 50 мл одержують аліквоту дослідного розчину натрій гідроксиду, розбавляють, доводячи до мітки, та аналізують. Для титрування відбирають піпеткою аліквоту 10 мл. Титрування виконують у присутності метилового оранжевого. Обчислення здійснюють за результатом, знайденим як середнє арифметичне трьох найближчих значень, розбіжність яких не повинна перевищувати 0,05 мл.

За результатом титрування обчислюють концентрацію досліджуваного розчину та масу натрій гідроксиду у вихідному розчині, використовуючи формули:

$$C_{\text{екв}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = C_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{NaOH}) \cdot M_E(\text{NaOH}) \cdot V_K}{1000}, \text{ г}$$

де $V(\text{HCl})$ – об'єм хлоридної кислоти за результатами титрування, мл;

$V(\text{NaOH})$ – аліквота досліджуваного розчину NaOH , мл;

V_K – об'єм мірної колби, що містить досліджуваний розчин, мл.

3. Визначення вмісту натрій гідроксиду та натрій карбонату при їх сумісному знаходженні.

Бюретку заповнюють робочим розчином HCl ($C_{\text{HCl}}=0,1$ моль-екв/л).

Аліквоту розчину-аналіту (досліджуваній розчин) об'ємом 10 мл відбирають піпеткою і переносять у колбу для титрування. Сюди додають 2-3 краплі фенолфталеїну та титрують розчином хлоридної кислоти, досягаючи того, щоб знебарвлення розчину відбулося від однієї краплі титранту. Фіксують об'єм титранту, який витрачено на титрування (V_1).

У знебарвлений розчин у конічній колбі додають 2-3 краплі метилового оранжевого (розчин у колбі забарвлюється у жовтий колір) і титрують розчином HCl до моменту переходу забарвлення розчину в червоно-оранжеве. **При цьому слід мати на увазі, що титрування в присутності метилоранжу виконується без попереднього заповнення бюретки до нульової позначки.** Фіксують об'єм титранту, який витрачено на титрування (V_2).

Таким чином, наприкінці титрування однієї аліквоти одержують два результати: об'єм кислоти, який відповідає першій точці еквівалентності (V_1), та об'єм кислоти, який відповідає другій точці еквівалентності (V_2).

Титрування повторюють ще два-три рази.

Результат вимірювання знаходять як середнє трьох значень. Обчислення виконують за такою схемою:

1. Обчислюють середній об'єм титранту, що витрачений на титрування з фенолфталеїном (V_{1c}).

2. Обчислюють середній об'єм титранту, що витрачений на титрування з метилоранжем (V_{2c}).

3. Обчислюють об'єм титранту, що витрачається на титрування половини кількості Na_2CO_3 : $\Delta V = V_{2c} - V_{1c}$.

4. Обчислюють об'єм титранту, що витрачається на титрування усієї кількості Na_2CO_3 : $V_{\text{HCl}}^{\text{II}} = 2\Delta V$.

5. Обчислюють об'єм титранту, що витрачається на титрування усієї кількості NaOH: $V_{\text{HCl}}^{\text{I}} = V_{2c} - V_{\text{HCl}}^{\text{II}}$.

6. За одержаними результатами титрування необхідно визначити концентрації (C, моль-екв/л) NaOH та Na_2CO_3 у досліджуваному розчині та їх маси у вихідному розчині, використовуючи наступні формули:

$$C(\text{HCl}) \cdot V^{\text{I}}(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V_a,$$

$$C(\text{HCl}) \cdot V^{\text{II}}(\text{HCl}) = C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_a,$$

де V_a – об'єм аліквоти досліджуваного розчину.

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Які кількісні показники характеризують кислотно-основні індикатори?
2. Сформулюйте правило вибору індикаторів у кислотно-основному титруванні.
3. Запропонуйте індикатори для титрування ацетатної кислоти розчином калій гідроксиду.
4. Укажіть область значень рН ($\text{pH}=7$, $\text{pH}<7$, $\text{pH}>7$), в якій знаходиться точка еквівалентності систем: а) $\text{KOH} + \text{HCl}$; б) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$; в) $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Зазначте особливості титриметричного аналізу. В чому полягають його переваги та недоліки?
2. Яким вимогам повинні відповідати хімічні реакції, що покладені в основу титриметричного аналізу?
3. Які вимоги до індикаторів у кислотно-основному титруванні?
4. Який спосіб – пряме чи зворотне титрування - використовується для визначення вмісту речовин: NH_4Cl ; NH_3 ; CaCO_3 ; Na_2CO_3 ? Наведіть речовини-титранти.