

Лабораторная работа № 3

Потенциометрическое титрование

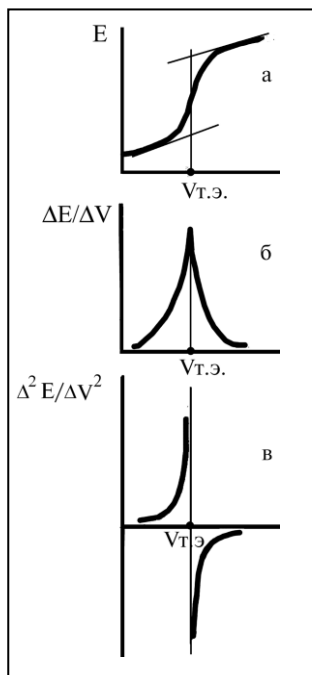
Потенциометрическое титрование – способ определения концентрации определяемого компонента в растворе путем наблюдения за изменением потенциала индикаторного электрода, находящегося в равновесии с определяемым ионом. Анализируемый раствор титруют, измеряя в процессе титрования потенциал электрода, который изменяется с изменением доли прореагировавших веществ, причем наиболее заметно в точке эквивалентности.

При потенциометрическом титровании могут быть использованы все типы химических реакций: кислотно–основные, окислительно–восстановительные, осаждения и комплексообразования, которые должны удовлетворять следующим требованиям:

- титруемое вещество и титрант должны реагировать между собой в стехиометрическом соотношении;
- должен применяться доступный индикаторный электрод;
- реакция должна протекать количественно (константа равновесия должна быть большой);
- равновесие между реагирующими компонентами и индикаторным электродом должно устанавливаться быстро.

В потенциометрическом титровании в качестве индикатора используют электроды потенциометра, опущенные в титруемый раствор. При этом применяют электроды, чувствительные к титруемым ионам. В процессе титрования изменяется концентрация ионов, что регистрируется на шкале измерительного прибора потенциометра. Записав показания потенциометра в единицах рН или мВ, строят график их зависимости от объема титранта (кривую титрования), определяют точку эквивалентности и объем титранта, израсходованный на титрование.

Точку эквивалентности определяют:



а) строя зависимость изменения потенциала от объема прибавленного титранта (интегральную кривую титрования) и находя среднюю точку участка, соответствующую вертикальному подъему кривой (рисунок, кривая а);

б) рассчитывая изменение потенциала на единицу изменения объема ($\Delta E / \Delta V$), т.е. строя кривую титрования в дифференциальной форме в координатах $\Delta E / \Delta V - V$. Максимум на такой кривой соответствует точке эквивалентности (рисунок, кривая б);

в) определяя точку, когда вторая производная потенциала по объему ($\Delta^2 E / \Delta V^2$) будет равна нулю (рисунок, кривая в) – это более точный способ определения точки эквивалентности.

Потенциометрическое кислотно–основное титрование

Кривые потенциометрического кислотно–основного титрования показывают изменение рН раствора в ходе титрования. Форма кривой титрования, положение точки эквивалентности, величина скачка потенциала (рН) на кривой титрования зависят от силы кислоты и основания и состава раствора.

Потенциометрическое титрование удобно для определения очень слабых кислот и оснований, когда применение цветных индикаторов, меняющих окраску в интервале двух единиц рН, приводят к значительным ошибкам, а также для определения смесей слабых кислот (оснований) или многоосновных кислот, если соответствующие константы диссоциации компонентов отличаются друг от друга по меньшей мере на четыре порядка. Точное определение сильной кислоты в смеси сильной и слабой кислот возможно, если K_a слабой кислоты меньше или равна 10^{-5} .

В качестве индикаторного электрода применяют любой электрод, потенциал которого является функцией концентрации ионов водорода: водородный, хингидронный, сурьмяной, стеклянный.

Чаще всего в кислотно–основном титровании в качестве индикаторного электрода используют **стеклянный электрод**, представляющий собой тонкостенный шарик из специального стекла. Шарик припаян к стеклянной трубке (корпусу электрода). Внутри шарика находится 0,1 моль/л раствор HCl и серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра (хлоридсеребряный электрод), посредством которой электрод присоединяется к измерительному прибору. Стеклянный электрод в паре с электродом сравнения (хлоридсеребряным электродом), погруженные в анализируемый раствор, образуют электрохимическую ячейку. Величина ЭДС в такой ячейке зависит от активности ионов водорода в растворе:

$$E = K - 0,059 \cdot \lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = K + 0,059 \cdot \text{pH},$$

где K – постоянная, связанная с неоднородностью стеклянной мембраны.

Стеклянные электроды хранят в воде или в растворе KCl. Высыхание нарушает стабильную работу электрода и требует предварительного длительного замачивания.

Задание 1 «Определение содержания хлороводородной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии»

Определение проводят методом потенциометрического кислотно–основного титрования, титрант – стандартный раствор гидроксида натрия.

При титровании смеси сильной хлороводородной и слабой уксусной ($\text{p}K_a = 4,75$) кислот на кривой титрования наблюдается два скачка титрования. Вначале титруется хлороводородная, затем уксусная кислота.

Однако дифференцированное титрование смеси хлороводородной и уксусной кислот в водном растворе невозможно провести с достаточной точностью из-за отсутствия заметного скачка потенциала в первой т.э., отвечающей оттитровыванию хлороводородной кислоты.

Поэтому титруют аликвотные порции анализируемого раствора в водной и водно-ацетоновой средах: при титровании в водном растворе находят объем стандартного раствора щелочи, эквивалентной суммарному содержанию кислот, $V(\text{NaOH})$; при титровании в водно-ацетоновой среде определяют объем раствора щелочи, пошедшей на реакцию с хлороводородной кислотой $V_1(\text{NaOH})$. Раздельное титрование раствора HCl становится возможным вследствие уменьшения степени диссоциации уксусной кислоты в присутствии ацетона.

Расчет массы HCl и CH_3COOH в анализируемом растворе проводят по формулам:

$$m(\text{HCl}) = \frac{V_1(\text{NaOH}) \cdot 10^{-3} \cdot C(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl})}{V_{\text{пип.}}(\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 10^{-3}} \cdot V_{\text{к}},$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[V(\text{NaOH}) - V_1(\text{NaOH})] \cdot 10^{-3} \cdot C(\text{NaOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_{\text{пип.}}(\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 10^{-3}} \cdot V_{\text{к}},$$

где $V_{\text{пип.}}(\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH})$ – аликвота, равная вместимости пипетки, мл;
 $V_{\text{к}}$ – вместимость мерной колбы, л.

Выполнение работы.

1. Получите у лаборанта мерную колбу со смесью хлороводородной и уксусной кислот, доведите до метки дистиллированной водой и хорошо перемешайте.
2. Потенциометрическое титрование в водной среде.

Заполните бюретку стандартным раствором NaOH . В стакан для титрования отберите пипеткой аликвотную часть испытуемого раствора, добавьте 20-30 мл дистиллированной воды. Погрузите в стакан электроды (индикаторный – стеклянный, электрод сравнения – хлоридсеребряный), включите магнитную мешалку и приступите к титрованию.

Вначале проведите ориентировочное титрование, приливая по 0,5 мл титранта и измеряя pH раствора. Результаты титрования занесите в табл.1.

Таблица 1 Результаты ориентировочного титрования в водной среде
 $V(\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}) =$

Объем NaOH , мл	pH (или E, мВ)

При этом надо обнаружить два скачка потенциала или pH: первый небольшой и второй – основной.

Первый скачок на кривой потенциометрического титрования смеси

кислот соответствует нейтрализации HCl, второй скачок – нейтрализации CH₃COOH.

Отсутствие заметного первого скачка потенциала не позволяет установить точный расход раствора щелочи на титрование хлороводородной кислоты.

При повторном (точном) титровании в водной среде определяют вторую т.э., стандартный раствор щелочи вблизи второго скачка титрования приливайте по 0,5 мл. Результаты титрования занесите в табл.2.

Таблица 2 Результаты точного титрования в водной среде
V(HCl + CH₃COOH) =

Объем NaOH, мл	pH (или E, мВ)

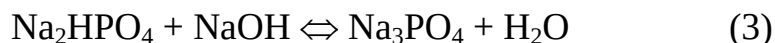
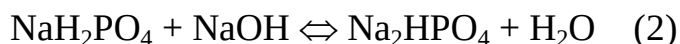
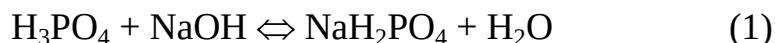
Постройте график зависимости $\Delta pH/\Delta V$ от V(NaOH) и по положению максимумов определите положение первой и второй точек эквивалентности и объемы титранта в первой т.э. (V₁) и второй т.э. (V).

Вычислите содержание HCl и CH₃COOH (в г) в анализируемом растворе.

Задание 2 «Определение массы фосфорной кислоты в растворе»

Определение проводят методом потенциометрического кислотно-основного титрования, титрант – стандартизированный раствор гидроксида натрия.

При титровании фосфорной кислоты раствором щелочи протекают следующие реакции:



Поскольку $pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,15$; $pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$; $pK_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 12,33$, то при титровании фосфорной кислоты щелочью на кривой титрования будут наблюдаться два скачка титрования, соответствующие оттитровыванию кислоты по I и II ступеням (реакции 1,2)

Для реакции (1) $f_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$, для реакций (1-2) $f_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$.

Поэтому масса H₃PO₄ рассчитывается по формулам:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{V_1(\text{NaOH}) \cdot 10^{-3} \cdot C(\text{NaOH})}{V_{\text{пип.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot 10^{-3}} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{к}} \quad (4)$$

где $V_1(\text{NaOH})$ – объем титранта, пошедшего на титрование в I т.э., мл;
 $V_{\text{пип.}}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ – аликвота, равная вместимости пипетки, мл;
 $V_{\text{к}}$ – вместимость мерной колбы, мл.

или

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{V_2(\text{NaOH}) \cdot 10^{-3} \cdot C(\text{NaOH})}{V_{\text{пип.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot 10^{-3}} \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{к}} \quad (5)$$

где $V_2(\text{NaOH})$ – объем титранта, пошедшего на титрование во II т.э., мл.

Выполнение работы.

1. Получите у лаборанта мерную колбу с раствором фосфорной кислоты, доведите до метки дистиллированной водой и хорошо перемешайте.

2. Заполните бюретку стандартизованным раствором NaOH.

3. В стакан для титрования отберите пипеткой аликвотную долю анализируемого раствора, добавьте 20-30 мл дистиллированной воды. Погрузите в стакан электроды (индикаторный – стеклянный, электрод сравнения – хлоридсеребряный), включите магнитную мешалку и приступите к титрованию.

Вначале проведите *ориентировочное титрование*, приливая по 0,5 мл титранта и измеряя pH раствора. При этом надо обнаружить 2 скачка титрования. Результаты титрования занесите в табл.1.

Таблица 1 Результаты ориентировочного титрования

Объем NaOH, мл	pH (или E, мВ)

При *повторном (точном) титровании* раствор щелочи вблизи скачков титрования приливайте по 0,1 мл. Результаты титрования занесите в табл.2.

Таблица 2 Результаты точного титрования

Объем NaOH, мл	pH (или E, мВ)

4. По результатам титрования постройте кривую титрования в координатах pH (E) – V(NaOH). Вклейте график в лабораторный журнал.

5. Чтобы точнее определить положение точек эквивалентности, постройте графики зависимости $\Delta\text{pH}/\Delta V$ от V(NaOH). Для этого на участках кривой по обе стороны от предполагаемых точек эквивалентности выберите

по 3-4 точки и обработайте их, результаты занесите в табл.3.

Таблица 3 Данные для построения дифференциальной кривой титрования

V(NaOH), мл	ΔV , мл	pH	ΔpH	$\Delta pH/\Delta V$

Постройте график зависимости $\Delta pH/\Delta V$ от V(NaOH) и по максимумам на них определите положение первой и второй точек эквивалентности и объемы титранта в первой т.э. (V_1) и второй т.э. (V_2).

6. Вычислите массу фосфорной кислоты в растворе, используя формулы (4) и (5). Сравните полученные результаты.

Задание 3 «Определение константы и степени диссоциации электролита потенциометрическим методом»

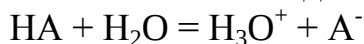
Цель работы:

1. Проверить экспериментально справедливость закона Оствальда.
2. Рассчитать K_d слабой кислоты по данным потенциометрических измерений pH_a со стеклянным электродом.

Оборудование, материалы: стеклянный электрод с H^+ - функцией, хлорсеребряный электрод сравнения, ртутный термометр, набор стандартных растворов для pH-метрии (или 0,05М раствор HCl), 0,5 М раствор уксусной кислоты, мерная посуда, pH-метр или вольтметр.

Краткие теоретические сведения

Типичным примером слабого электролита являются органические кислоты - уксусная, лимонная, бензойная и т.д. Диссоциация одноосновной слабой кислоты HA в водной среде происходит по уравнению:



и характеризуется концентрационной константой равновесия, называемой константой диссоциации:

$$K_d = (\alpha^2 \times C_{HA}) / (1 - \alpha) \quad (3)$$

Здесь $\alpha = C_{(H_3O^+)}/C_{HA}$ - степень диссоциации кислоты, а C_{HA} - ее молярная концентрация. Если $\alpha \ll 1$, то выражение $E_{ХГ} = E_{изм} + E_{ХСЭ}$, представляющее закон Оствальда, можно преобразовать следующим образом

$$pH_a = 1/2pK_d - 1/2lgC_{HA} \quad (4)$$

Определение $K_d^{(c)}$ сводится, таким образом, к измерению кислотности серии растворов слабой кислоты.

Экспериментальная часть

1. Используя указания пп. 1 и 2 работы 1, составляют гальваническую цепь для проведения измерений потенциала стеклянного электрода.

2. Согласно пп. 3-7 этой же работы производят измерение напряжения гальванического элемента в серии водных растворов известной кислотности pH_a . Строят калибровочный график зависимости $E_{ст}$ от pH_a .
3. Из 0,5 М раствора уксусной кислоты последовательным разбавлением готовят по 100 мл растворов с $C_{(CH_3COOH)} = 0,1; 0,05; 0,01; 0,005$ и $0,001$ М.
4. Поочередно заливая растворы в стаканчик, измеряют потенциалы стеклянного электрода. Используя калибровочный график, находят pH растворов уксусной кислоты, данные заносят в табл. 3.

Таблица 3

C_{CH_3COOH}, M	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
$lg\ c_{CH_3COOH}$						
$E_{изм}, В$						
pH_a						

5. Строят зависимость pH_a от $lg\ c_{CH_3COOH}$, проверяют ее линейность. Находят наклон линейного участка $d(pH_a) / d\lg c = \Delta(pH_a) / \Delta(lgc)$. Сопоставляют полученное значение с теоретическим, равным - 0,5.
6. Экстраполируя линейный участок этого графика на значение $lg\ C_{CH_3COOH} = 0$, по отрезку на оси pH_a определяют величину $1/2pK_d$, откуда находят K_d . Затем используя значения K_d , рассчитывают величину α для каждого раствора.
7. Анализируют результаты, формулируют выводы, оформляют работу.