

# Кривая титрования и защитная функция (с CobraSMARTsense)



Химия → Физическая химия → Электрохимия → Измерение pH и потенциала

Химия → Аналитическая химия → Титрование



Уровень сложности

средний



Размер группы

2



Время подготовки

20 Минут



Время выполнения

30 Минут

**PHYWE**  
excellence in science

## Общая информация

### Описание

**PHYWE**  
excellence in science

Экспериментальная  
установка

В химии принцип титрования является важным методом определения неизвестной концентрации вещества.

Буферные растворы играют важную роль в титровании, поскольку они обладают свойством поглощать кислоты или основания без изменения их значения pH.

Количество кислот или оснований, которое может абсорбироваться буферным раствором до изменения значения pH, называется буферной емкостью.

В этом эксперименте титрование и полученные кривые титрования наблюдаются, в частности, в отношении буферных емкостей.

## Дополнительная информация (1/2)

**PHYWE**  
excellence in science

### Предварительные

#### знания



Студенты должны хорошо разбираться в теории кислотно-основных реакций и связанных с ней понятиях, таких как значения pH.

#### Научный принцип



Значения pH могут быть измерены с помощью электрохимических измерений и протон-чувствительных электродов (например, стеклянных). При объединении стеклянного электрода и электрода сравнения в одном корпусе создается одностержневой стеклянный электрод, который подходит для кислотно-основного титрования.

Кривые титрования позволяют точно определить точку эквивалентности при титровании сильных и слабых кислот и оснований.

## Дополнительная информация (2/2)

**PHYWE**  
excellence in science

#### Цель обучения



Студенты учатся правильно интерпретировать кривые титрования и знакомятся с буферной емкостью буферных растворов.

#### Задачи



1. Определите кривые титрования для различных реакций нейтрализации.
2. Определите кривую титрования амфолита (глицина).
3. Определите буферную емкость различных водных смесей уксусной кислоты / ацетата натрия при различных общих концентрациях.

## Инструкции по технике безопасности

**PHYWE**  
excellence in science

Для этого эксперимента применяются общие инструкции по безопасному проведению экспериментов при преподавании естественных наук.

Правила работы с опасными веществами приведены в соответствующих паспортах безопасности!

### Утилизация

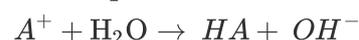
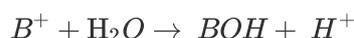
Кислоты и основания необходимо нейтрализовать и разбавить, прежде чем их можно будет смыть в канализацию.

## Теория (1/3)

**PHYWE**  
excellence in science

Сильные кислоты (НА) полностью превращаются в воду и соли (ВА), когда к ним добавляются сильные основания (ВОН), при этом внутренней реакцией, однако, является образование недиссоциированной воды. При преобразовании эквивалентных величин полученные решения нейтральны ( $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7}$  моль/л).

Напротив, эквивалентные количества сильных кислот (оснований) и слабых оснований (кислот) реагируют с образованием растворов, которые не являются нейтральными, а скорее кислыми (основные / щелочные), поскольку образующиеся соли подвергаются гидролизному равновесию при реакции с водой.



В этом случае точка эквивалентности, то есть точка, в которой количество основания (кислоты), не является нейтральной точкой ( $\text{pH} = 7$ ), а скорее смещается ( $\text{pH} \neq 7$ ). Это отклонение от нейтральной точки является функцией степени гидролиза.

## Теория (2/3)

Для практического применения часто важно точно определить точку эквивалентности при титровании кислотно-основных реакций. Поскольку pH раствора резко меняется в точке эквивалентности, его легко определить с помощью электрохимических измерений pH. Кривые титрования при титровании кислот и оснований легко понять, а неизвестные концентрации [т.е.  $c(\text{H}^+)$ ,  $c(\text{OH}^-)$ ,  $c(\text{HA})$ ,  $c(\text{A}^-)$ ,  $c(\text{BOH})$  и  $c(\text{B}^+)$ ] описываются следующими уравнениями:

1. Закон действующих масс:

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_{\text{W}}$$

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = K_{\text{a}}$$

$$\frac{c(\text{B}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{BOH})} = K_{\text{b}}$$

## Теория (3/3)

2. закон сохранения заряда:

$$c(\text{H}^+) + c(\text{B}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$$

3. закон сохранения массы:

$$c(\text{HA}) + c(\text{A}^-) = c_{\text{A}}$$

$$c(\text{BOH}) + c(\text{B}^+) = c_{\text{B}}$$

## Оборудование

Позиция	Материал	Пункт No.	Количество
1	Cobra SMARTsense - счетчик капель, 0 ... ∞ (Bluetooth + USB)	12923-00	1
2	Cobra SMARTsense -Температура/Термопара, -200 ... +1200 °C (Bluetooth + USB)	12938-01	1
3	Программное обеспечение "measureLAB" многократная лицензия	14580-61	1
4	Магнитная мешалка без подогрева для 3 л, 230 В	35761-99	1
5	Бюретка, с боковым краном, 50 мл	MAU-24022024	2
6	Держатель для датчиков с опорным стержнем	12680-00	2
7	Иммерсионный датчик, NiCr-Ni, тефлон, 300°C	13615-05	1
8	USB зарядное устройство	07938-99	2
9	Магнитная мешалка, цилиндрическая, 30 мм	46299-02	1
10	Подставка для штатива Бунзена, 210x130 мм, h=750 мм	37694-00	1
11	Универсальный зажим	37715-01	1
12	Прямоугольный зажим	37697-00	3
13	Зажим для бюреток, с 2 роликовыми держателями	37720-00	1
14	Бюретка,с боковым краном, 25 мл	MAU-24022021	1
15	Мерная колба, 1000 мл, NS24/29	36552-00	4
16	Мерная колба, 500 мл, NS19/26	36551-00	1
17	Мерная колба, 250 мл, NS14/23	36550-00	7
18	Градуированная пипетка, 1 мл	36595-00	1
19	Градуированная пипетка, 10 мл	36600-00	1
20	Мерная пипетка, 1 мл	36575-00	1
21	Мерная пипетка, 2 мл	36576-00	1
22	Мерная пипетка, 25 мл	36580-00	5
23	Мерная пипетка, 50 мл	36581-00	5
24	Шаровая пипетка	36592-00	1
25	Лоток для пипеток	36589-00	1
26	Пипетки Пастера, l=145 мм, 250 шт.	36590-00	1
27	Резиновые наконечники для пипеток, 10 шт.	39275-03	1
28	Мензурка, высокая, 250 мл	46027-00	1
29	Мензурка, высокая, 150 мл	46032-00	16
30	Мензурка, высокая, 100 мл	46026-00	1
31	Мензурка, высокая, 50 мл	46025-00	3
32	Воронка, верхний d=50 мм, стекло	34457-00	2
33	Воронка, верхний d=80 мм, стекло	34459-00	3
34	Ложка, спец. сталь	33398-00	1
35	Промывалка, пластмасса, 500 мл	33931-00	1
36	Раствор уксусной кислоты, 1 моль/л, 1000 мл	48127-70	1
37	Каустическая сода, раствор, 1, 0 М 1000 мл	48329-70	1
38	Соляная кислота, 1,0 М, 1000 мл	48454-70	1
39	Буферный раствор, pH 4,62, 1000 мл	30280-70	1
40	Буферный раствор, pH 9, 1000 мл	30289-70	1
41	Ортофосфорная кислота, 85%, 250 мл	30190-25	1
42	Глицин (гликокол), 100 г	31341-10	1
43	Ацетат натрия, ангидр., 250 г	31612-25	1
44	Вода, дистиллирован., 5 л	31246-81	2
45	Чашечки для взвешивания, 500 шт.	45019-50	1
46	pH-электрод, пластмассовый корпус, гель, BNC	46265-15	1
47	Держатель для датчиков	12960-00	1



# Подготовка и выполнение работы

## Подготовка (1/5)

**Приготовьте растворы, необходимые для эксперимента, следующим образом:**

- 0,5 молярный раствор NaOH: Перенести пипеткой 125 мл 1 М раствора гидроксида натрия в мерную колбу объемом 250 мл, а затем долейте до калибровочной отметки дистиллированную воду.
- 0,1 молярный раствор HCl: Перенести пипеткой 25 мл 1 М раствора соляной кислоты в мерную колбу объемом 250 мл, а затем долейте до калибровочной отметки дистиллированную воду.
- 0,333 молярный раствор  $H_3PO_4$ : Перенести пипеткой 22,73 мл 85 % ортофосфорной кислоты в мерную колбу объемом 1000 мл, а затем долейте до калибровочной отметки дистиллированную воду.
- 0,033 молярный раствор  $H_3PO_4$ : Перенести пипеткой 25 мл 0,333 М раствора ортофосфорной кислоты в мерную колбу объемом 250 мл, а затем долейте до калибровочной отметки дистиллированную воду.

## Подготовка (2/5)

**PHYWE**  
excellence in science

- 0,3 молярный раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : Перенесите пипеткой 75 мл 1 М раствора уксусной кислоты в мерную колбу объемом 250 мл и долейте до отметки дистиллированную воду.
- 0,1 молярный раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : Перенесите пипеткой 25 мл 1 М раствора уксусной кислоты в мерную колбу объемом 250 мл и долейте до отметки дистиллированную воду.
- 0,05 молярный раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : Перенесите пипеткой 50 мл 1 М раствора уксусной кислоты в мерную колбу объемом 1000 мл и долейте до отметки дистиллированную воду.
- 1 молярный раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ : Взвесьте 82,04 г безводного ацетата натрия в мерную колбу объемом 1000 мл, добавьте немного дистиллированной воды для ее растворения, а затем долейте до калибровочной отметки дистиллированную воду.

## Подготовка (3/5)

**PHYWE**  
excellence in science

- 0,1 молярный раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ : Перенесите пипеткой 25 мл 1 М раствора ацетата натрия в мерную колбу объемом 250 мл и долейте до отметки дистиллированную воду.
- 0,3 молярный раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ : Перенесите пипеткой 75 мл 1 М раствора ацетата натрия в мерную колбу объемом 250 мл и долейте до отметки дистиллированную воду.
- 0,05 молярный раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ : Перенесите пипеткой 50 мл 1 М раствора ацетата натрия в мерную колбу объемом 1000 мл и долейте до отметки дистиллированную воду.
- 0,1 молярный раствор  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$  : Взвесьте 3,75 г глицина в 50 мл стакане и перенесите это количество в мерную колбу объемом 500 мл (несколько раз промойте стакан дистиллированной водой). С помощью пипетки на 50 мл добавьте 50 мл 1 М раствора соляной кислоты и долейте в колбу дистиллированную воду до отметки.

## Подготовка (4/5)

**PHYWE**  
excellence in science

Рис. 1:

### Подготовка

1. Соберите экспериментальную установку, как показано на рис. 1.
2. Прикрепите счетчик капель Cobra SMARTSense к стойке реторты с помощью держателей для Cobra SMARTSense.
3. Запустите программу measureLAB.  Загрузите эксперимент "Кривые титрования и буферная емкость с помощью Cobra SMARTSense (P3061667)".

Измерительное устройство SMARTSense будет обнаружено автоматически.

## Подготовка (5/5)

**PHYWE**  
excellence in science

### Калибровка рН-электрода:

Для этого используйте буферные таблетки для двух значений рН, чтобы выполнить калибровку по двум точкам.

Если электрод уже был недавно откалиброван, новая калибровка не требуется. Перейдите в настройки и выберите "Датчик рН". Щелкните "Калибровка" и выполните калибровку по двум точкам, используя два буферных раствора, например, рН 4,0 и рН 10,0.

## Выполнение работы (1/6)

### 1. Титрование кислот

- Пипеткой поместите 50 мл 0,1 молярного раствора соляной кислоты в мензурку объемом 150 мл, вставьте стержень магнитной мешалки и добавьте примерно 50 мл дистиллированной воды.
- Поместите мензурку на магнитную мешалку.
- Погрузите одностержневой рН-электрод в раствор и установите бюретку объемом 10 мл, наполненную 1 М раствора гидроксида натрия, на опорный стержень магнитной мешалки.
- Начните измерение.
- Медленно капля за каплей добавляйте из бюретки раствор гидроксида натрия так, чтобы счетчик капель Cobra SMARTSense мог регистрировать каждую каплю.
- После того, как будет добавлено в общей сложности 10 мл, остановите измерение.

## Выполнение работы (2/6)

- Сохраните эксперимент с помощью  на верхней панели.
- Таким же образом титруйте 50 мл 0,1М раствора уксусной кислоты и 50 мл 0,333 М раствора ортофосфорной кислоты. После каждого титрования тщательно промывайте измерительный сосуд и одностержневой измерительный электрод дистиллированной водой.
- Для определения точки эквивалентности, а также значения  $pK_a$ , используйте функцию  которая находится в верхней панели под 

## Выполнение работы (3/6)

### 2. Титрование амфотерного электролита

Выполните титрование, как описано выше, со следующими настройками:

- С помощью пипетки на 50 мл дважды перелейте 100 мл раствора соляной кислоты / глицина в мензурку объемом 250 мл, добавьте стержень мешалки и поместите мензурку на магнитную мешалку.
- Используйте бюретку на 25 мл для титрования 1 М раствора раствором гидроксида натрия, как описано выше.

## Выполнение работы (4/6)

### 3. Буферная емкость

- Для определения буферной емкости необходимо провести три серии измерений со смесями, приготовленными из растворов уксусной кислоты и ацетата натрия разной концентрации.
- Сначала приготовьте следующие 5 смесей из 0,05 молярного раствора уксусной кислоты и 0,05 молярного раствора ацетата натрия, поместив эти два раствора в отдельные бюретки и перенеся их количество, указанное для каждой из 5 смесей, в отдельную мензурку объемом 150 мл с этикеткой.

Кислая кислота	Ацетат натрия
44 мл	6 мл
40 мл	10 мл
25 мл	25 мл
10 мл	40 мл
6 мл	44 мл

## Выполнение работы (5/6)

- Теперь приготовьте 5 смесей состава, указанного в таблице, из 0,1 молярных растворов уксусной кислоты и ацетата натрия, и еще 5 смесей из 0,3 молярных растворов. В каждом случае сначала несколько раз ополосните бюретки соответствующим раствором более высокой концентрации, который будет в них налит.
- Начните измерение.
- Поместите первую колбу с буферной смесью, приготовленной из 0,05 молярных растворов, на магнитную мешалку, вставьте очищенный стержень магнитной мешалки и погрузите рН-электрод в раствор. При непрерывном перемешивании измерьте и запишите значение рН с помощью 
- Последовательно добавьте 0,5 мл порции 0,5 молярного гидроксида натрия к раствору в мензурке с помощью мерной пипетки объемом 1 мл, определите и запишите значения рН с помощью  соответственно.
- Остановите измерение.

## Выполнение работы (6/6)

- Выполните ту же процедуру с остальными четырьмя растворами из первой серии смесей, а затем с двумя другими сериями смесей, но с той разницей, что для смесей из 0,1 молярных растворов нужно добавить 1 мл гидроксида натрия, а для смесей из 0,3 молярных растворов - 2 мл гидроксида натрия.

## Оценка (1/10)

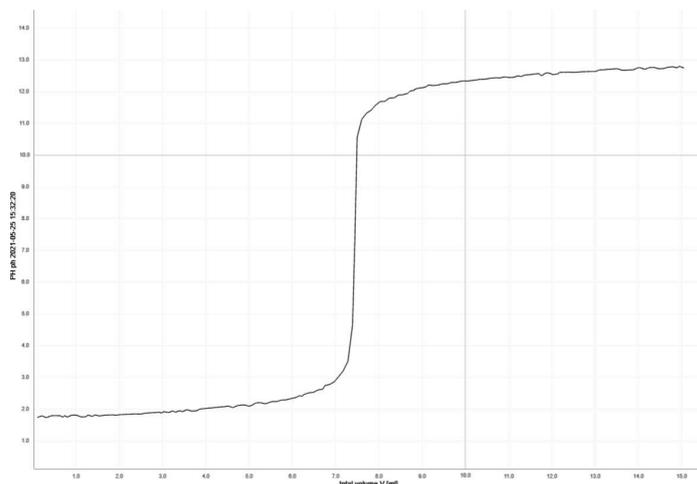
PHYWE  
excellence in science

Рис. 2: Пример кривой титрования 0,1 М соляной кислоты 1 М раствором гидроксида натрия.

## Оценка (2/10)

PHYWE  
excellence in science

Из кривых титрования сильных кислот и оснований видно, что точка эквивалентности и нейтральная точка совпадают (рис. 2).

Кривые титрования слабых кислот сильными основаниями начинаются при более высоких значениях pH и имеют более плавный ход (рис. 3). В таких системах точки эквивалентности и нейтральные точки не совпадают. Константа диссоциации уксусной кислоты можно определить с помощью уравнения Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

где  $c(\text{A}^-)$  = концентрация анионов

$c(\text{HA})$  = концентрация кислоты

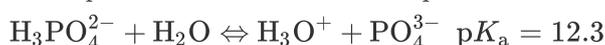
## Оценка (3/10)

PHYWE  
excellence in science

Когда половина кислоты будет нейтрализована,  $c(A^-) = c(НА)$  и поэтому  $pH = pK_a$  является допустимым. Значение  $pK_a$  можно определить непосредственно по кривой титрования: для уксусной кислоты оно равно:  $pK_a = 4.75$ .

Принимая антилогарифм, получаем значение для уксусной кислоты:  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Для многоосновной фосфорной кислоты получается ряд эквивалентных точек в соответствии со следующими этапами диссоциации:



## Оценка (4/10)

PHYWE  
excellence in science

## Амфолиты:

Приготовленный раствор соляной кислоты / глицина содержит глицин и соляную кислоту в соотношении 1:1.

Аминогруппа глицина преобразуется кислотой в протонированную форму:



При добавлении гидроксида натрия pH раствора постоянно увеличивается, а концентрация катионов постоянно уменьшается.

В первой точке эквивалентности при титровании добавление эквимольного количества основания количественно отщепляет протоны от карбоксильной группы. Глицин теперь присутствует в форме (внешне нейтрального) цвиттер-иона, то есть амфотерного иона.

## Оценка (5/10)

Значение pH в этой точке называется изоэлектрической точкой ( $pI$ ), поскольку количество катионов аминокислот здесь равно количеству анионов аминокислот.



При дальнейшем титровании, когда значение pH продолжает увеличиваться, концентрация цвиттер-иона уменьшается, а концентрация анионов аминокислот увеличивается, пока во второй точке эквивалентности в растворе не будут присутствовать только анионы аминокислот.



Катион глицина в принципе представляет собой двухосновную кислоту, и кривая титрования показывает две точки перегиба (точки эквивалентности).

## Оценка (6/10)

**Буферная емкость:**

Буферная емкость  $\beta$  была введена как мера эффективности буферных растворов в поддержании постоянных значений pH

$$\beta = \frac{d c_A}{d pH} = \frac{d c_B}{d pH}$$

В этом контексте,  $c(\text{HA})$  и  $c(\text{BOH})$  представляют собой концентрации добавленных кислоты и основания, которые изменяют соотношение концентраций кислоты и соли слабого электролита, не влияя в значительной степени на pH раствора.

Для слабых электролитов справедливо уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{раств.}}} - \log \frac{1}{f}$$

## Оценка (7/10)

Это уравнение показывает, что pH буферного раствора является функцией константы диссоциации  $K_a$  и отношения кислоты к соли, а также от слабого эффекта, который вызывается коэффициентом активности.

В первом приближении, концентрация соли соответствует концентрации анионов кислоты. Дальнейшее добавление основания ВОН приведет к следующему значению pH:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{c_{\text{кисл}} - c_B}{c_B}$$

Дифференциация дает следующее:

$$\frac{d \text{pH}}{dc_B} = \frac{1}{\ln 10} \left( \frac{1}{c_B} + \frac{1}{c_{\text{кисл}} - c_B} \right)$$

## Оценка (8/10)

и

$$\beta = \frac{dc_B}{dpH} = \ln 10 \cdot \left( c_B \left( 1 - \frac{c_B}{c_{\text{кисл}}} \right) \right)$$

Чем выше общая концентрация слабых электролитов, тем больше буферная емкость. Повторное дифференцирование показывает, что  $\beta$  достигает своего максимума, когда  $c_B = c_{\text{общ.}}/2$ .

## Оценка (9/10)

Кривая буферной емкости буферных растворов соответствует

$$\beta = \frac{\Delta c_B}{\Delta pH}$$

где

$$\Delta c_B = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{общ.}}}$$

$\Delta c_B$  концентрация добавленного количества гидроксида натрия в буферном растворе, а  $\Delta pH$  - разность значений  $pH$  до и после добавления раствора гидроксида натрия.

## Оценка (10/10)

## Табличные значения:

		$\text{H}_3\text{PO}_4$ (2 <sup>ой</sup> шаг)	$pK_{\text{HA}_2} = 7.12$ $K_{\text{HA}_2} = 7.59 \cdot 10^{-8}$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$pK_a = 4.75$ $K_{\text{HA}} = 1.78 \cdot 10^{-5}$		
		$\text{H}_3\text{PO}_4$ (3 <sup>ий</sup> шаг)	$pK_{\text{HA}_3} = 12.32$ $K_{\text{HA}_3} = 4.79 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$ (1 <sup>ый</sup> шаг)	$pK_{\text{HA}_1} = 1.96$ $K_{\text{HA}_1} = 1.1 \cdot 10^{-2}$		
		$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$pK_{\text{HA}} = 2.34$ $pI = 6.13$