

Аналитичка и инструментална хемија

Предавања

Волуметрија

Киселинско-базни титрации

Студии по биохемија и физиологија
и молекуларна биологија

КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ТИТРАЦИИ

МЕТОДИ БАЗИРАНИ НА КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ РЕАКЦИИ

✓ НЕУТРАЛИЗАЦИЈА

✓ ПРОТОЛИЗА



ТИТРАНТ: стандардни раствори на **силни** киселини и бази

ТИТРАНД: аналити што се **киселини** или **бази** или аналити кои по соодветен хемиски третман, стануваат киселини или бази

✓ **Ацидиметрија** (лат. acidum – киселина)

➤ со стандарден раствор од киселина се титрираат бази

✓ **Алкалиметрија** (лат. alkali - база)

➤ со стандарден раствор од база се титрираат киселини

КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ТИТРАЦИИ

Првите киселинско–базни титрации се користеле за определување на:

- ✓ киселоста или базноста на растворот
- ✓ чистотата на карбонатите и земно алкалните оксиди

КИСЕЛИНСКИ ТИТРАНТИ: H_2SO_4 , HCl и HNO_3

БАЗНИ ТИТРАНТИ: K_2CO_3 и Na_2CO_3

ЗАВРШНАТА ТОЧКА се определувала со:

- ✓ користење на визуелни индикатори, како што е лакмус
 - црвен за киселински раствори и син за базните раствори
- ✓ набљудувајќи до кога се ослободува CO_2 при неутрализација на CO_3^{2-}

Точноста на киселинско–базните титрации била прилично ограничена

- ✓ од применливоста на индикаторот и
- ✓ заради отсуството на јак базен титрант за анализа на слаби киселини

КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ТИТРАЦИИ

- **1846** год. – бил употребен NaOH , како прв силно базен титрант
 - применливоста на киселинско–базната титриметрија се подобрила
- **1871** год. од Bayer бил синтетизиран првиот индикатор – **фенолфталеин**
- **1877** год. се користел како визуелен индикатор за киселинско–базни титрации

Како да се направи **СООДВЕТЕН ИЗБОР** на индикатор?



Тешко без постоење на теоријата на киселинско–базни реакции

- ✓ Кон крајот на **XIX век** – развивањето на теоријата за рамнотежа, довело до значителни подобрувања во разбирање на теоријата за киселинско–базната хемија, а со тоа и на киселинско–базната титриметрија.

КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ТИТРАЦИИ

- 1909 год. Sørensen ја вовел pH скалата
 - ✓ се ввел добар критериум за споредба на визуелните индикатори

За киселинско–базните титрации:

ЕКВИВАЛЕНТНАТА ТОЧКА се карактеризира со определено pH, што е

- ✓ функција од киселинско–базната јачина и
- ✓ од концентрацијата на аналитот и титрантот

- pH на З.Т. може, но не мора да одговара на pH на Е.Т.

За да се разбере односот помеѓу З.Т. и Е.Т. мора да се знае
промената на pH во текот на титрацијата

Конструирање на КРИВИ НА ТИТРАЦИЈА

Криви на
титрација

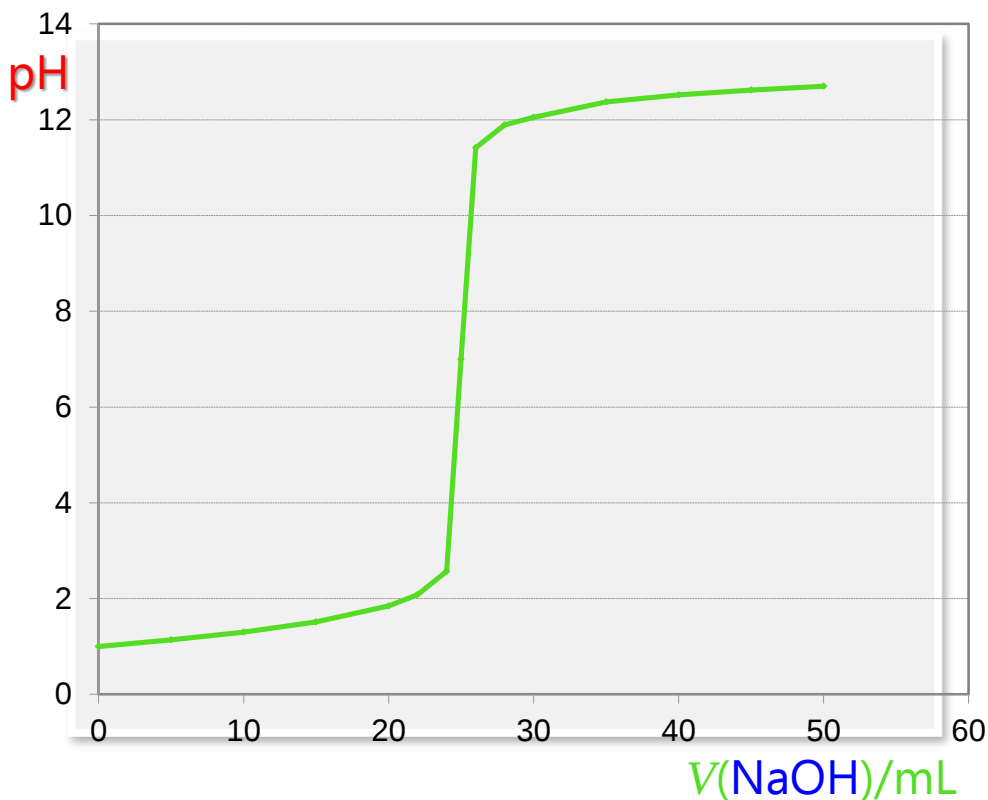
График што го покажува текот на титрацијата како функција од волуменот на додадениот титрант

Титрација

СИЛНА КИСЕЛИНА со СИЛНА БАЗА

- Да се скицира кривата на титрација ако 50,00 mL раствор од HCl со концентрација 0,100 mol/L се титрира со NaOH со концентрација 0,200 mol/L

Титрација на HCl со NaOH



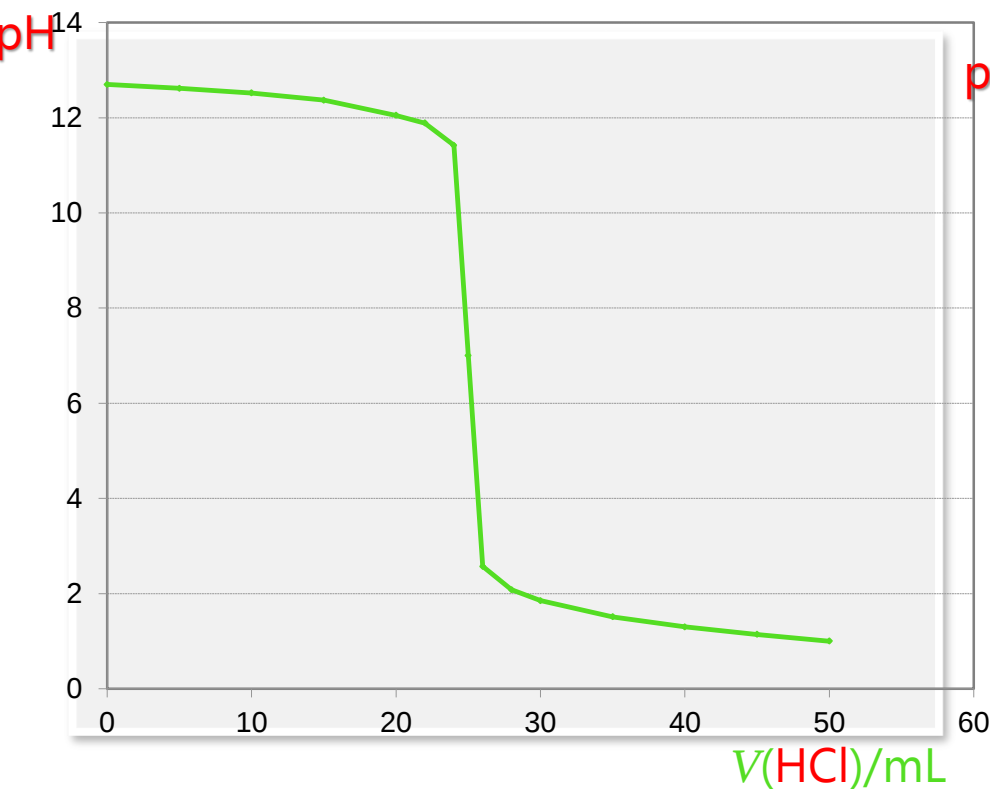
Волумен / mL	pH
0.00	1.00
5.00	1.14
10.00	1.30
15.00	1.51
20.00	1.85
22.00	2.08
24.00	2.57
25.00	7.00
26.00	11.42
28.00	11.89
30.00	12.50
35.00	12.37
40.00	12.52
45.00	12.62
50.00	12.70

Титрација

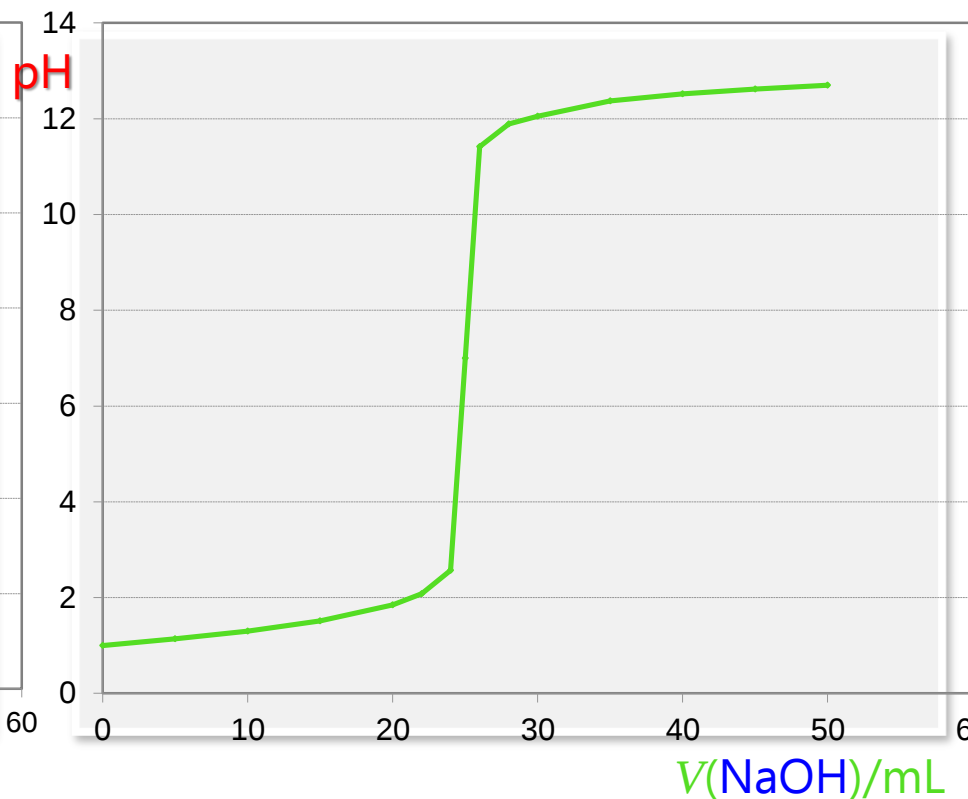
СИЛНА БАЗА СО СИЛНА КИСЕЛИНА

2. Да се скицира кривата на титрација ако 50,00 mL раствор од **NaOH** со концентрација 0,100 mol/L се титрира со **HCl** со концентрација 0,200 mol/L

Титрација на NaOH со HCl



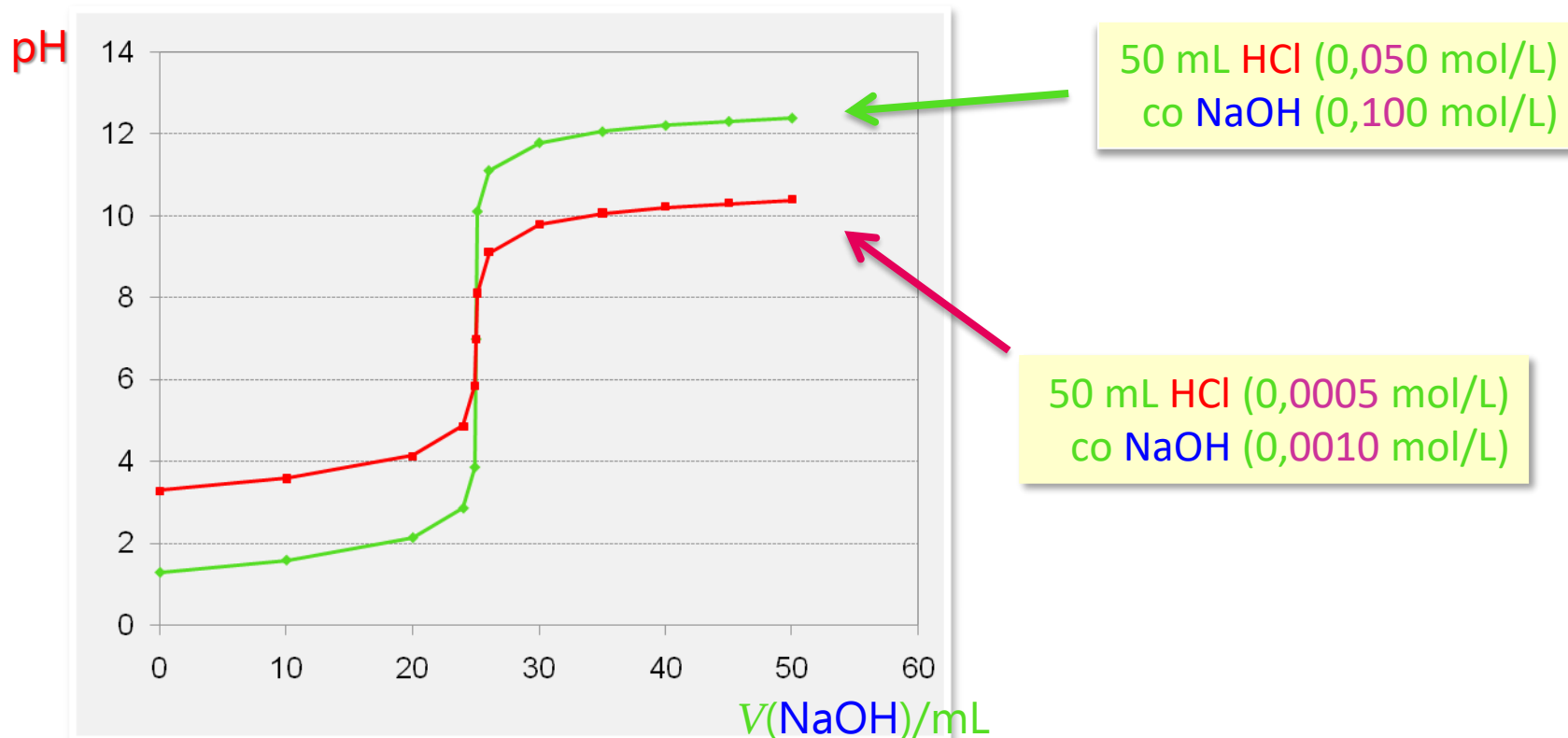
Титрација на HCl со NaOH



Титрација

СИЛНА КИСЕЛИНА со СИЛНА БАЗА

Титрација на HCl со NaOH — влијание на концентрацијата на аналитот и титрантот

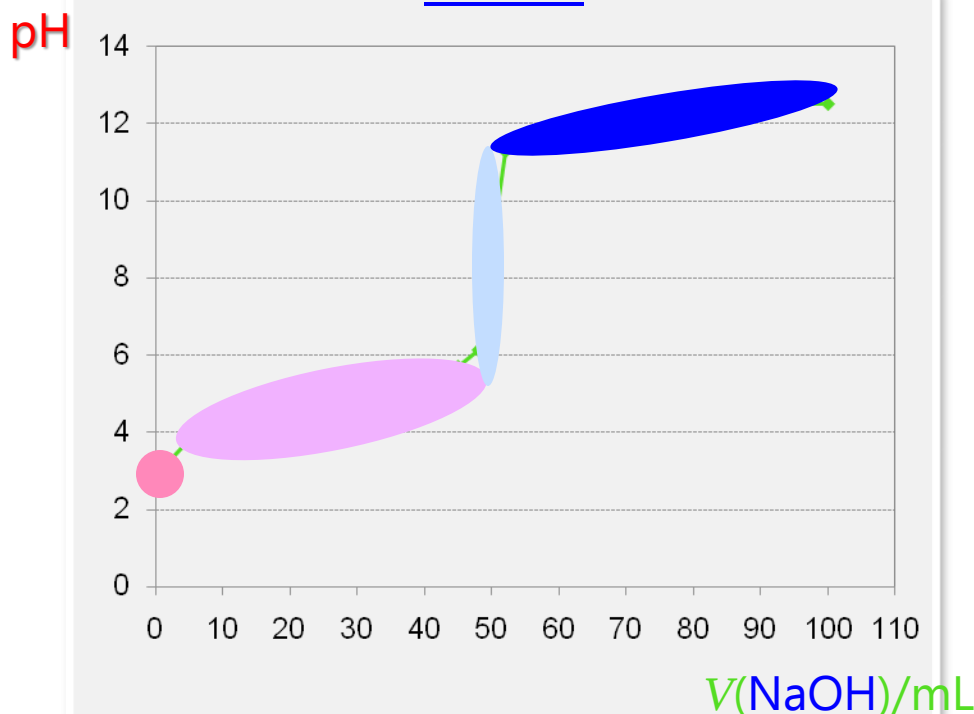


Титрација

СЛАБА КИСЕЛИНА СО СИЛНА БАЗА

- Да се скицира кривата на титрација ако 50,00 mL раствор од CH_3COOH со концентрација 0,100 mol/L се титрира со NaOH со концентрација 0,100 mol/L

Титрација на CH_3COOH со NaOH



pH се пресметува на 4 начини :

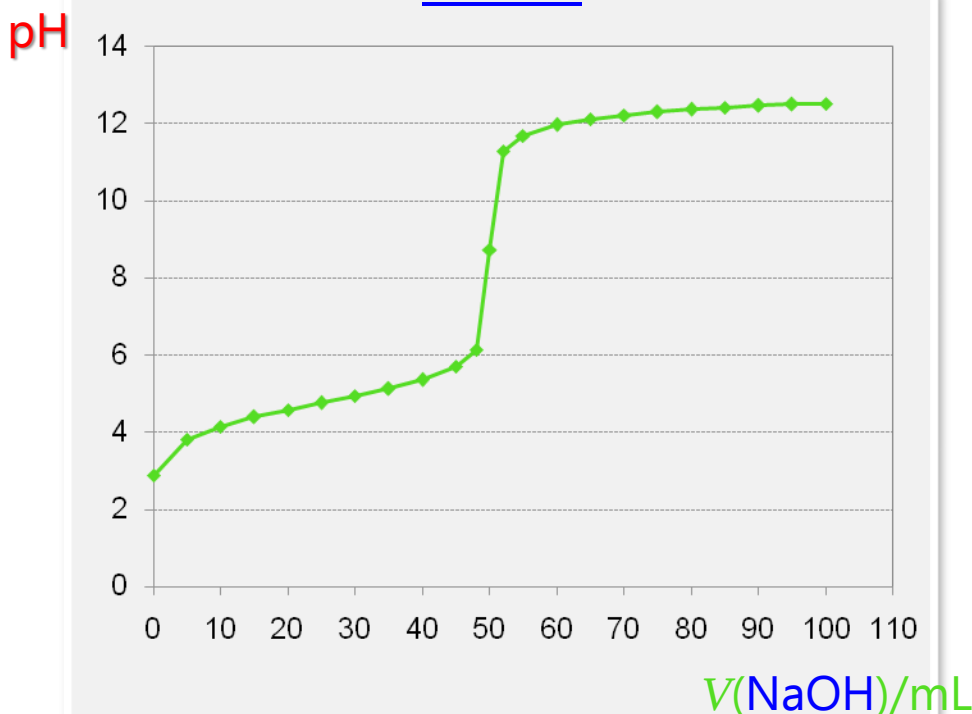
1. **СЛАБА КИСЕЛИНА** (пред да се титрира)
2. **ПУФЕР** (се до Е.Т.)
3. **СОЛ КОЈА ХИДРОЛИЗИРА**
делува слабо базно (**во Е.Т.**)
4. **СИЛЕН ЕЛЕКТРОЛИТ** (после Е.Т.)

Титрација

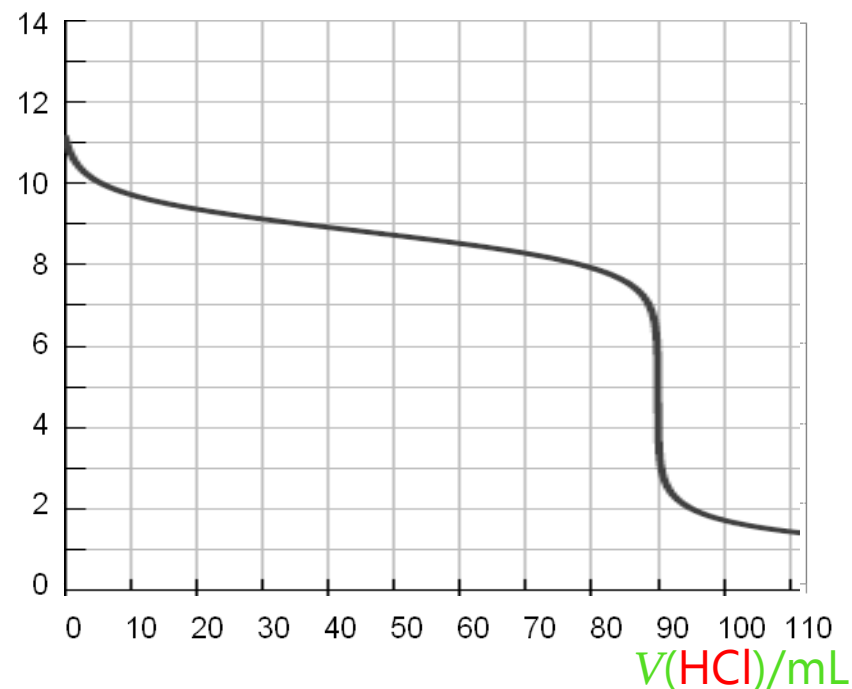
СЛАБА КИСЕЛИНА со СИЛНА БАЗА

- Да се скицира кривата на титрација ако 50,00 mL раствор од CH_3COOH со концентрација 0,100 mol/L се титрира со NaOH со концентрација 0,100 mol/L

Титрација на CH_3COOH со NaOH



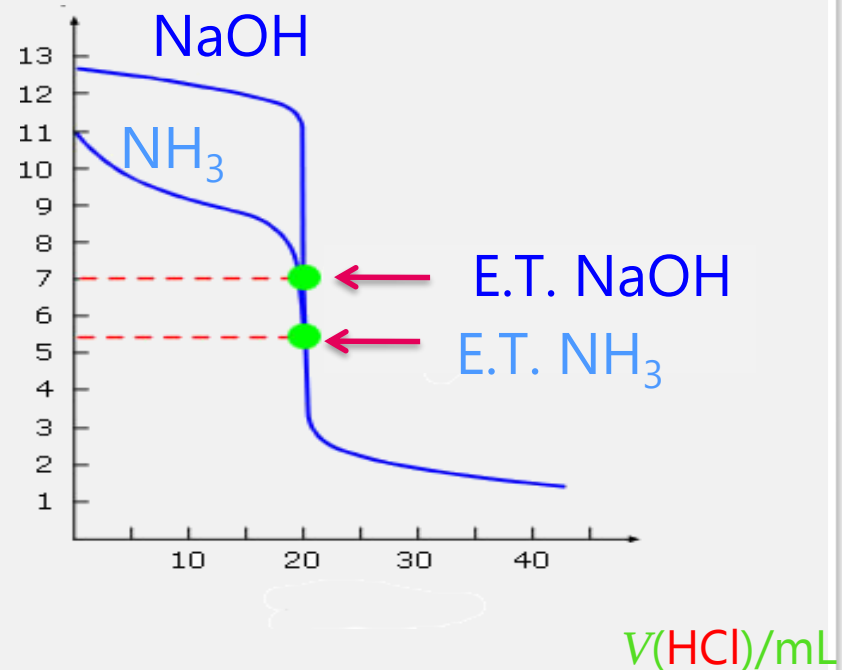
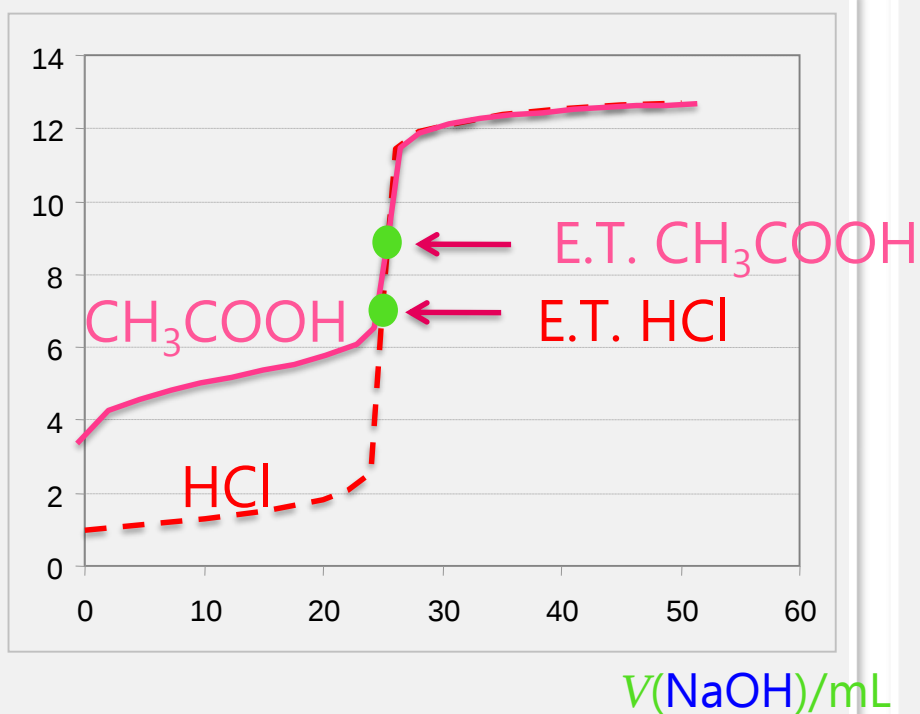
Титрација на NH_3 со HCl



Титрација

КИСЕЛИНА СО БАЗА

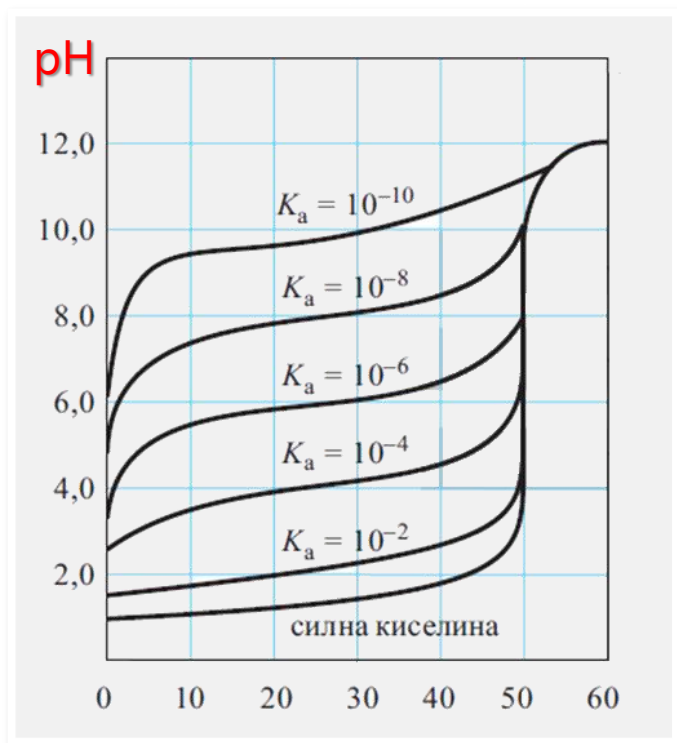
pH



Титрација

Влијание на комплетноста на реакцијата

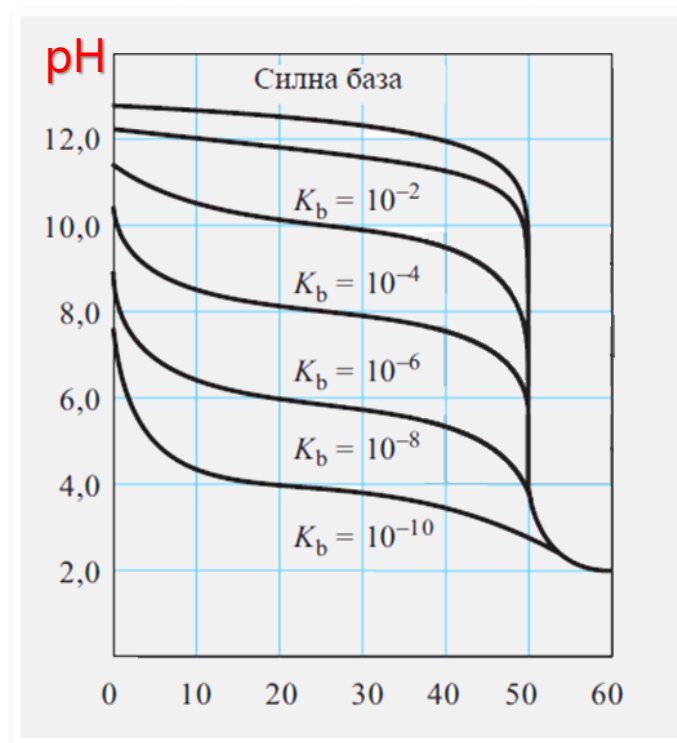
- Промената на pH во Е.Т. станува сè помала како што киселината станува сè послаба
 - што е резултат на намалување на комплетноста на реакцијата помеѓу киселината и базата



$V(\text{NaOH})/\text{mL}$

Ако K_a или $K_b < 10^{-6} \text{ mol/L}$
(т.е. $K_a \cdot c_a$ или $K_b \cdot c_b < 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$)

- не може да титрира во воден раствор



$V(\text{HCl})/\text{mL}$

титрацијата мора да се врши
во неводна средина

ИЗБОР и ПРОЦЕНКА на завршната точка

ЕКВИВАЛЕНТНА ТОЧКА



се постигнува кога количеството на додаден **титрант** е хемиски еквивалентно со количеството на **аналит** во примерокот

✓ не може да се определи експериментално

ЗАВРШНА ТОЧКА



моментот при титрација кога се јавува некоја физичка промена која е поврзана со условите на хемиската рамнотежа

промена на боја, појава на талог

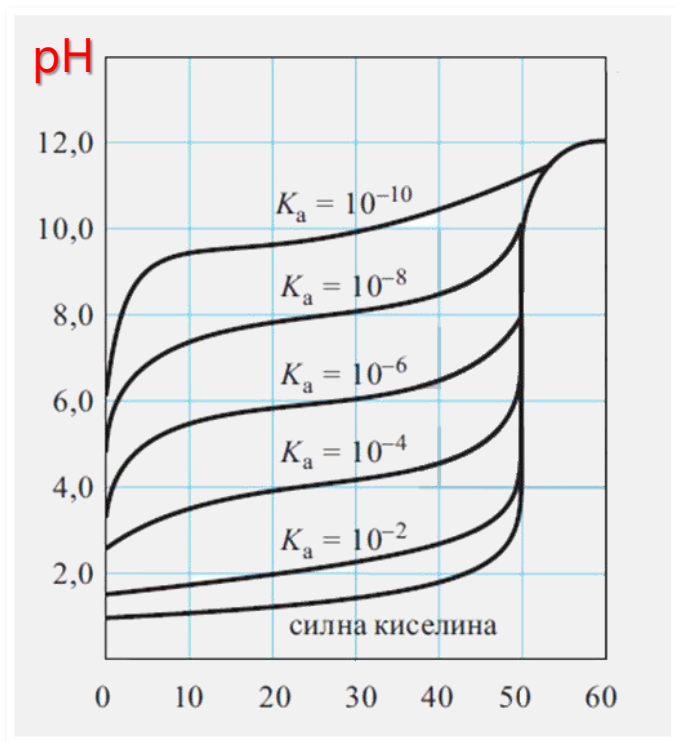
КАДЕ Е ЕКВИВАЛЕНТНАТА ТОЧКА?

МОЖЕ ЛИ ДА СЕ ОПРЕДЕЛИ Е.Т. БЕЗ ДА СЕ ВРШИ ПРЕСМЕТУВАЊЕ?

Одговорот, како што може да се претпостави, често е **ДА!**

ИЗБОР и ПРОЦЕНКА на завршната точка

- За повеќето киселинско–базни титрации, превојот што лежи на најстрмиот дел на кривата на титрација е многу блиску до Е.Т.
- Превојот, всушност и претходи на Е.Т. со грешка од $\sim 0,1\%$ за слаби киселини или слаби бази, чии K_a или $K_b < 10^{-9}$, или за многу разредени раствори



Основното **ОГРАНИЧУВАЊЕ**, при користењето на кривата на титрација за определување на Е.Т. е тоа што **ПРЕВОЈ МОРА ДА ПОСТОИ**.

Понекогаш превој не се јавува или пак е тешко да се забележи.

Еквивалентната точка се определува со помош на:

✓ ХЕМИСКИ ИНДИКАТОР

✓ ИНСТРУМЕНТ

$V(\text{NaOH})/\text{mL}$

КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ИНДИКАТОРИ

- Слаби органски бази или киселини, кои даваат или примаат протони, при што ја менуваат бојата
- Целите молекули имаат една боја, а дисоцираните јони друга боја



боја 1

кисела форма

боја 2

базна форма



боја 1

базна форма

боја 2

кисела форма

ДОБАР ИНДИКАТОР

- ✓ мора да има лесно забележлива промена на бојата
- ✓ мора да реагира моментално во одредено рН подрачје при додавање на само половина капка титрант.

НЕКОИ ПОВАЖНИ КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ИНДИКАТОРИ

ИМЕ	pH	Промена на боја		Хемиско име
		кисела	базна	
метил-оранж	3,2-4,4	црвена	жолта (портокалова)	<i>p</i> -диметиламино-азобензенсулфонска киселина
метил-црвено (метил рот)	4,2-6,2	црвена	жолта (портокалова)	диметиламино азобензен-о-карбонска кис.
фенолфталеин	8,0-9,8	безбоен	виолетов	3,3-бис(4-хидроксифенил) бензофуран
фенол-црвено	6,4-8,0	жолта	црвена	фенол сулфофталеин
бромтимол-сино	6,0-7,6	жолта	црвена	бромтимол сулфонфталеин



Ако се примени ЗДМ, следува $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-] / \text{mol/L}}{[\text{HIn}] / \text{mol/L}} \quad (*)$$

- Двете форми на индикаторот, HIn и In⁻, имаат различно обојување
- Бојата на растворот што го содржи индикаторот континуирано се менува
 - ✓ со намалување на концентрацијата на HIn, и
 - ✓ со зголемување на концентрацијата на In⁻
- Под претпоставка дека и HIn и In⁻ може еднакво лесно да се определат, тогаш преминот помеѓу двете бои е на средина кога нивните концентрации се идентични или
 - кога pH е еднаква со pKa на индикаторот.

ЕКВИВАЛЕНТНАТА и **ЗАВРШНАТА** точка се **СОВПАГААТ** ако:



се одбере индикатор, со **рКа еднаква со рН на Е.Т.**

- Титрацијата се одвива токму додека бојата на индикаторот не се најде на половина пат помеѓу HIn и In^-

ПРОБЛЕМ:

- ✓ ретко е позната точната рН вредност во Е.Т.
- ✓ определувањето на местото кога концентрацијата на HIn и In^- е еднаква, може да биде тешко, ако промената на бојата не е многу изразена

Промената на бојата во даден интервал на рН можно е да се следи (промена која што еден просечен аналитичар може да ја забележи), ако

$[\text{HIn}] : [\text{In}^-] = 10:1$ – се забележува бојата на **киселата** форма

$[\text{In}^-] : [\text{HIn}] = 10:1$ – се забележува бојата на **базната** форма

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{1}{10} = \text{pK}_a - 1$$

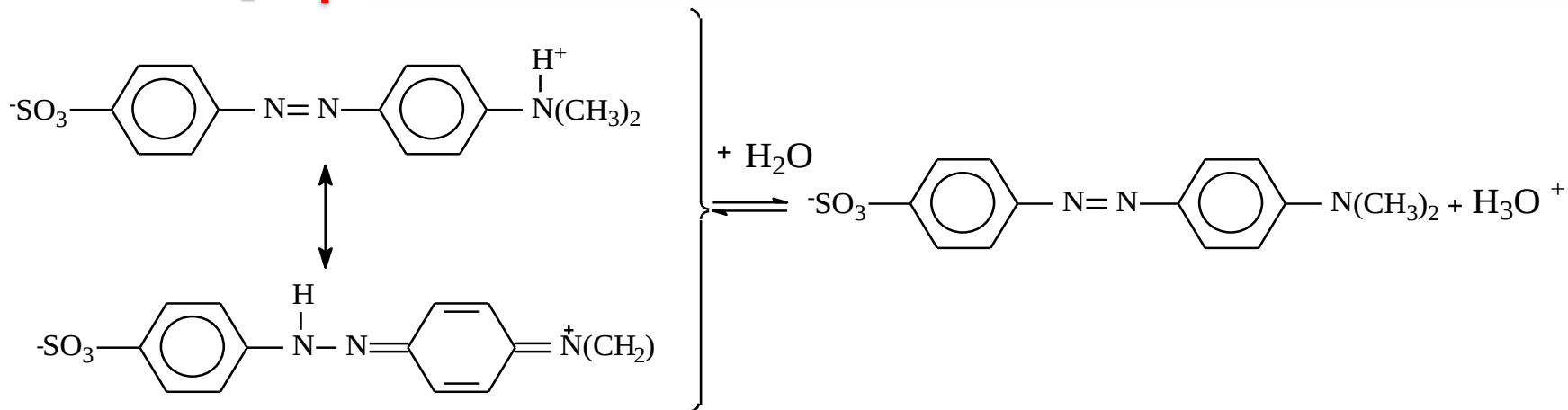
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{10}{1} = \text{pK}_a + 1$$

ИНТЕРВАЛ НА ПРОМЕНА НА БОЈАТА
(во просек 2 рН единици)


$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

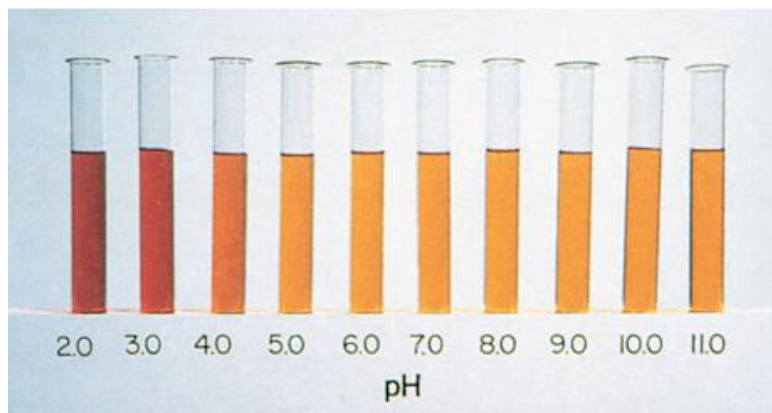
Двобојни индикатори

МЕТИЛ-ОРАНЖ



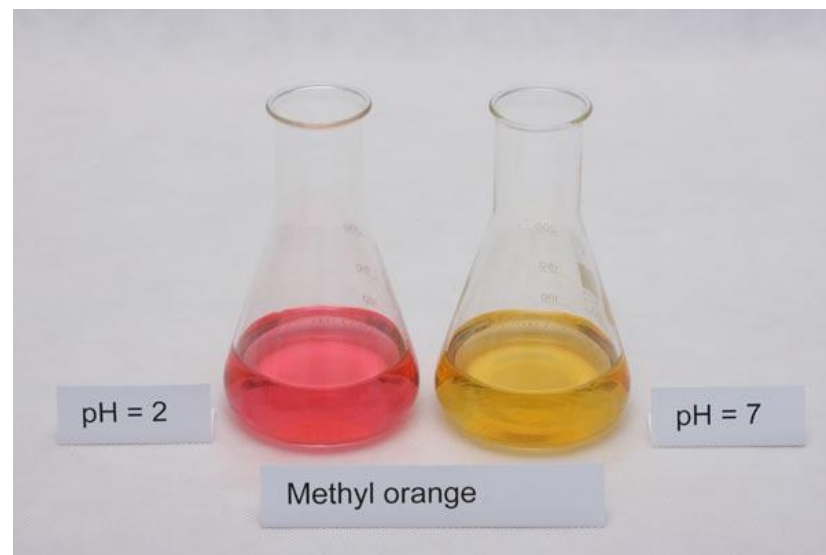
црвен (кисела форма)

портокалов (базна форма)



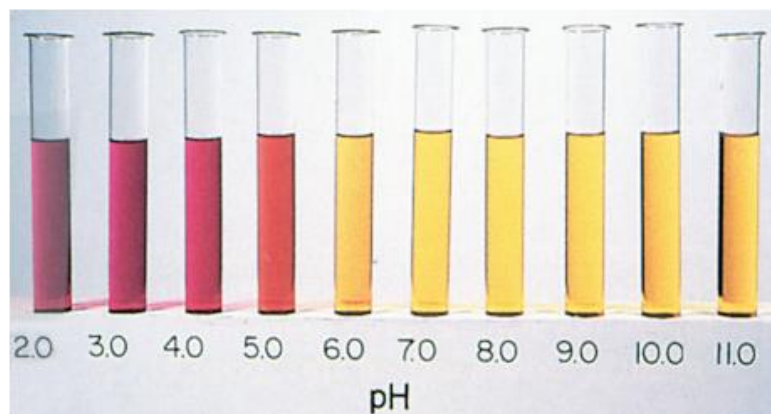
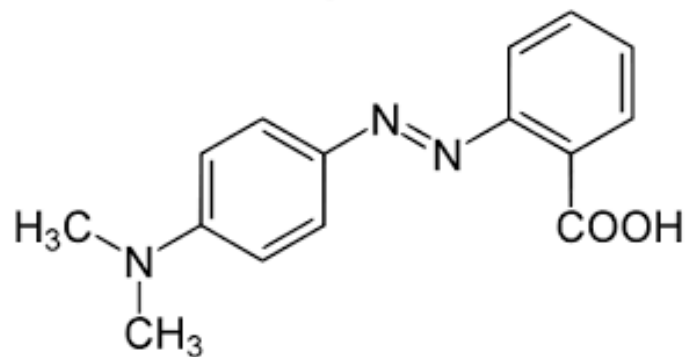
$\text{pK}_a = 3,7$

$\text{pH} = 3,1-4,4$



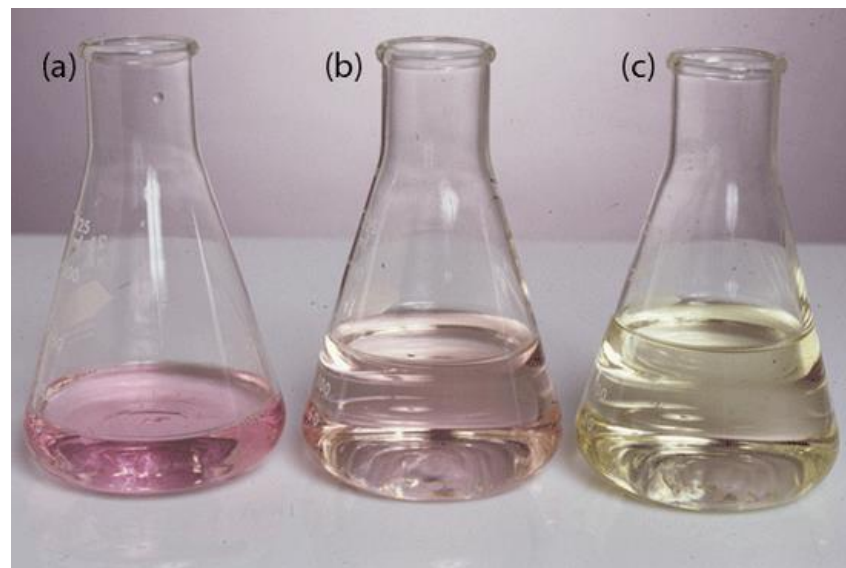
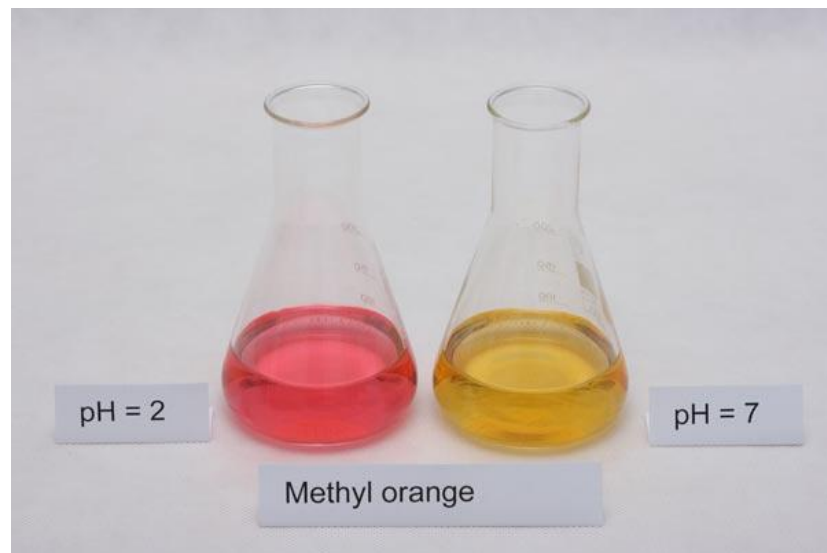
Двобojни индикатори

МЕТИЛ-ЦРВЕНО



$pK_a = 5$

$pH = 4,2 - 6,3$



$pK_a = 6,1$

$pH = 5,2 - 6,8$

$pH = 4$



$pH = 10$

Bromocresol purple

$pK_a = 8,9$

$pH = 8,0 - 9,6$

$pH = 4$



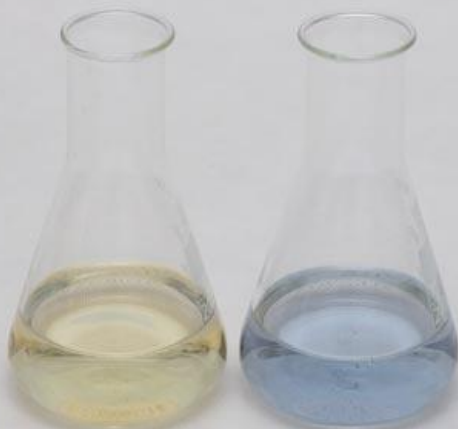
$pH = 10$

Thymol blue

$pK_a = 7,1$

$pH = 6,0 - 7,6$

$pH = 4$



$pH = 10$

Bromothymol blue

$pK_a = 6,0$

$pH = 5,0 - 8,0$

$pH = 4$

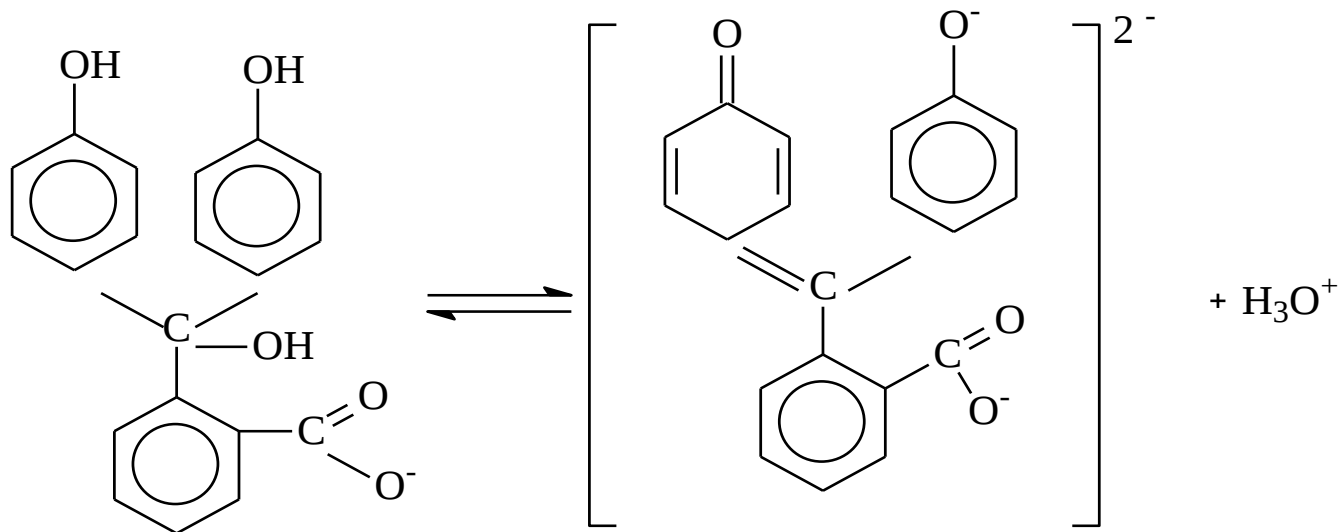


$pH = 10$

Litmus

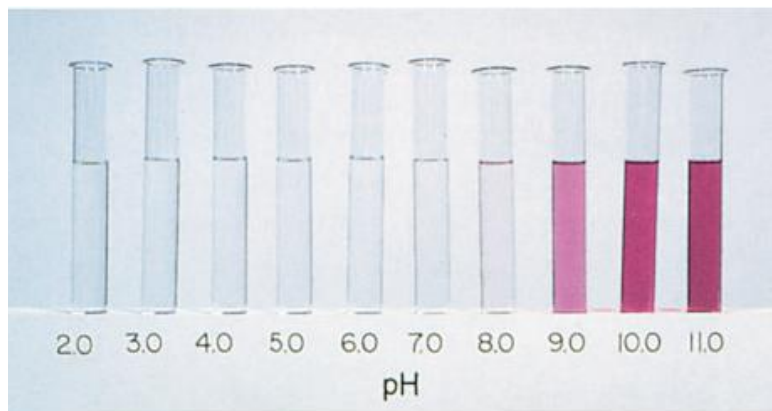
Еднобојни индикатори

ФЕНОЛФТАЛЕИН



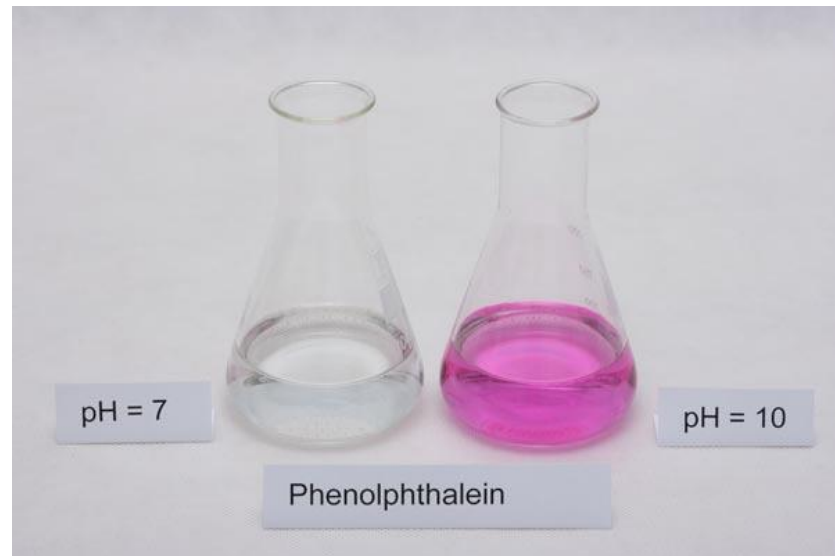
безбоен (кисела форма)

виолетов (базна форма)



$\text{pK}_a = 9,6$

$\text{pH} = 8,3-10$

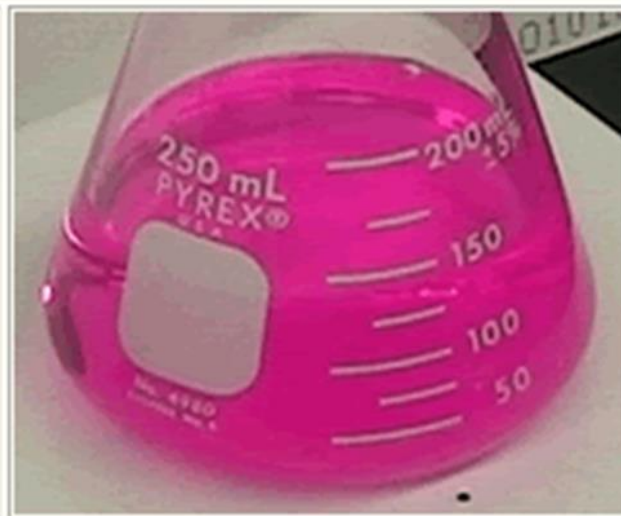




пред Е.Т.



Е.Т.



после Е.Т.

МЕШАНИ ИНДИКАТОРИ

смеса од неколку индикатори – повеќе пати ја менуваат бојата во одреден интервал на pH

- готови смеси кои треба да се растворат во определен волумен

пр. УНИВЕРЗАЛЕН ИНДИКАТОР

- ✓ 0,1 % алкохолан раствор од диметиламиноазобензол (15 mL)
- ✓ бром-тимол-сино (20 mL)
- ✓ метил-црвено (5 mL)
- ✓ фенолфталеин (20 mL)
- ✓ тимол-фталеин (20 mL)

pH	боја
2 (и помалку)	црвеновилетово
3	црвенопортокалово
4	портокалово
5	жолтопортокалово
6	жолто
7	жолто зелено
8	зелено
9	сино зелено
10 (и повеќе)	вилетово

- универзална индикаторска хартија – натопена во универзален индикатор и исушена (приложена е и обоена скала)
 - се користи за приближни определувања на pH на растворот
 - во волуметриски анализи – не се користи

КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ИНДИКАТОРИ

ДОБАР ИНДИКАТОР

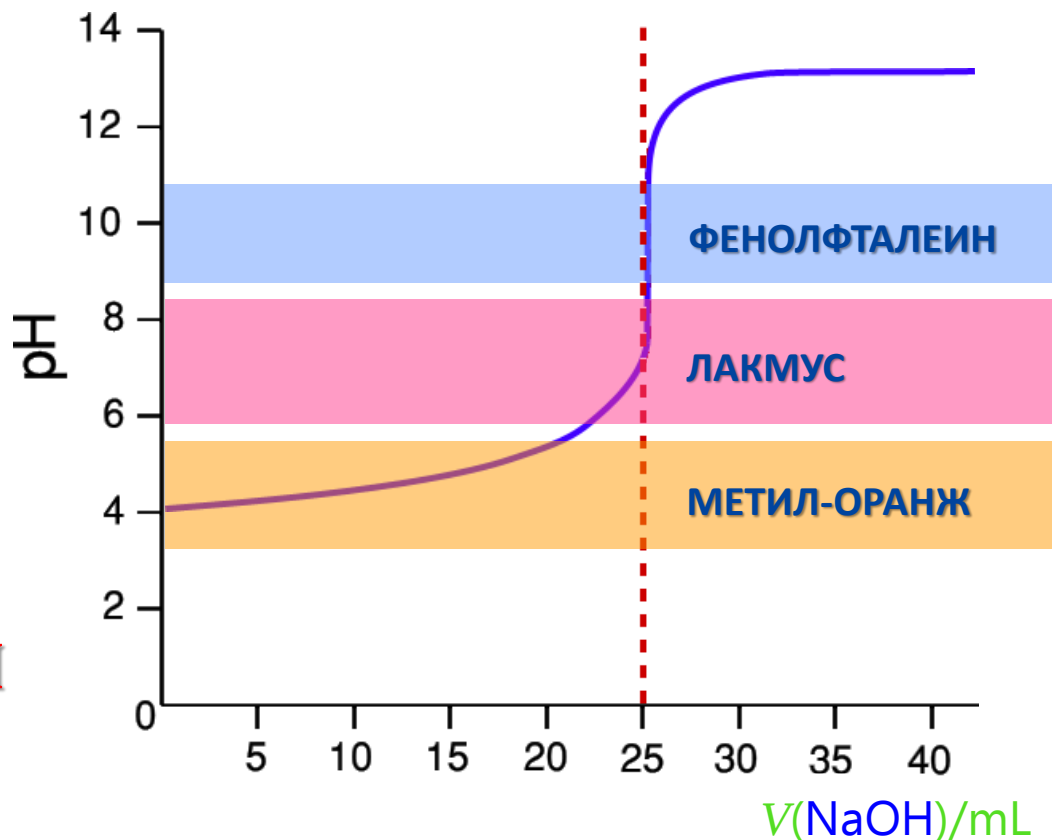
- ✓ мора да има лесно забележлива промена на бојата
- ✓ мора да реагира моментално во одредено pH подрачје при додавање на само половина капка титрант

КАКО ДА СЕ ИЗБЕРЕ СООДВЕТЕН ИНДИКАТОР?

За да биде поволен, индикаторот мора да ја менува бојата во текот на „вертикалниот“ дел од кривата каде што постои голема промена на pH вредноста за додавање на многу мал волумен на титрант.

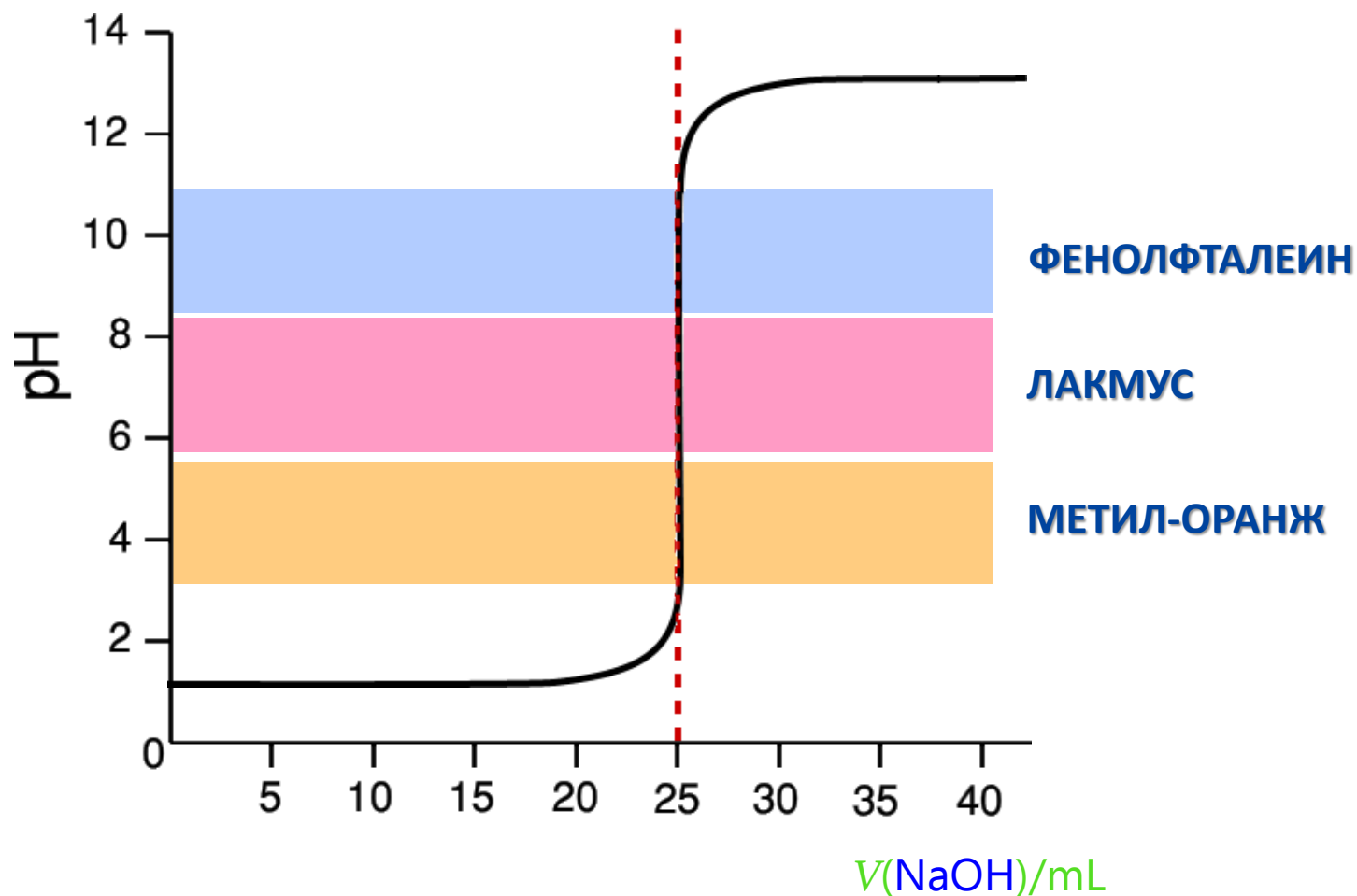


ФЕНОЛФТАЛЕИН



Титрација

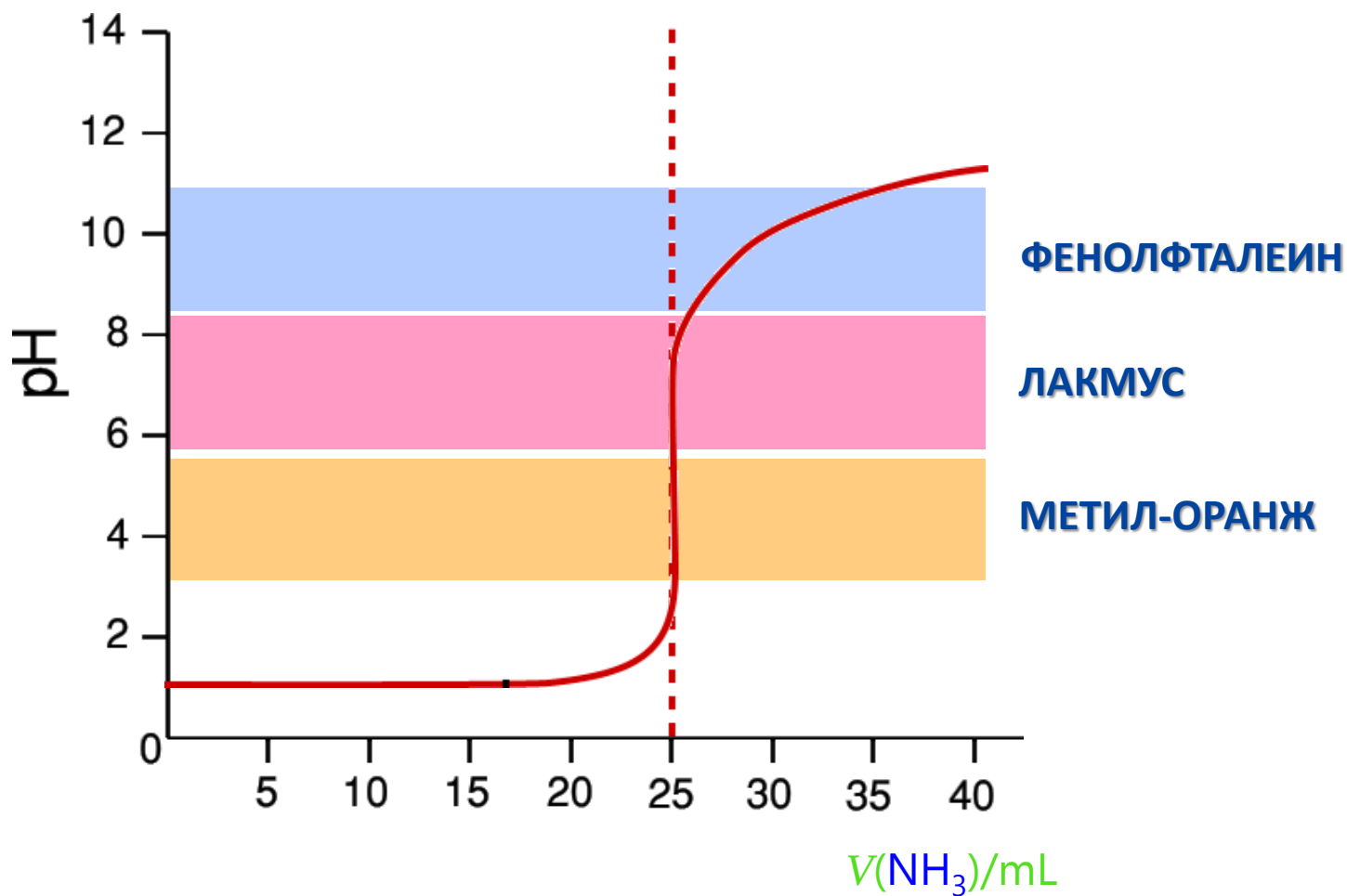
силна киселина (HCl) со силна база (NaOH)



СИТЕ индикатори се пополни – сите имаат промена во вертикалниот дел од кривата

Титрација

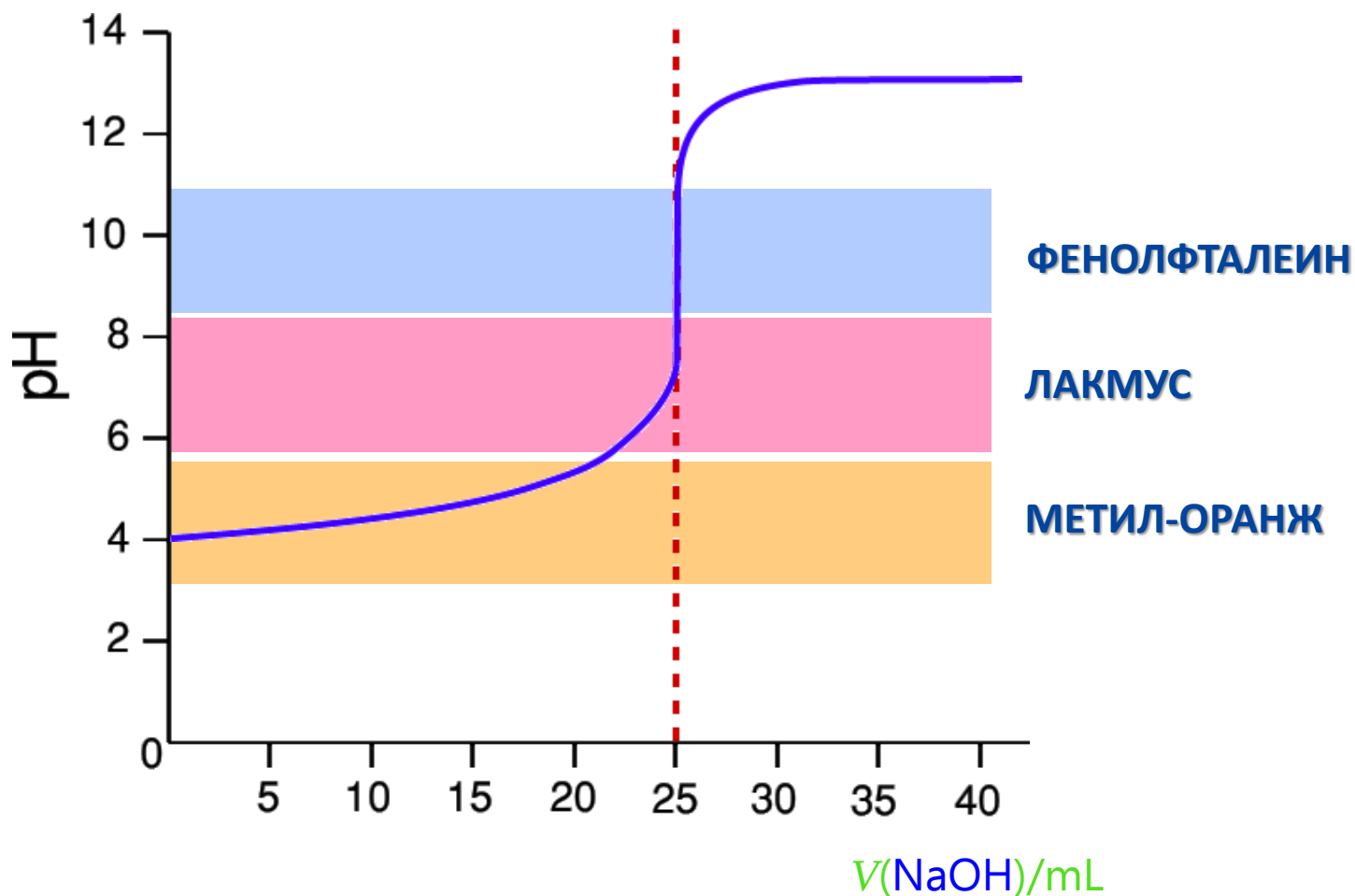
силна киселина (HCl) со слаба база (NH₃)



Само **МЕТИЛ-ОРАНЖ** е поволен – само тој има промена во вертикалниот дел од кривата

Титрација

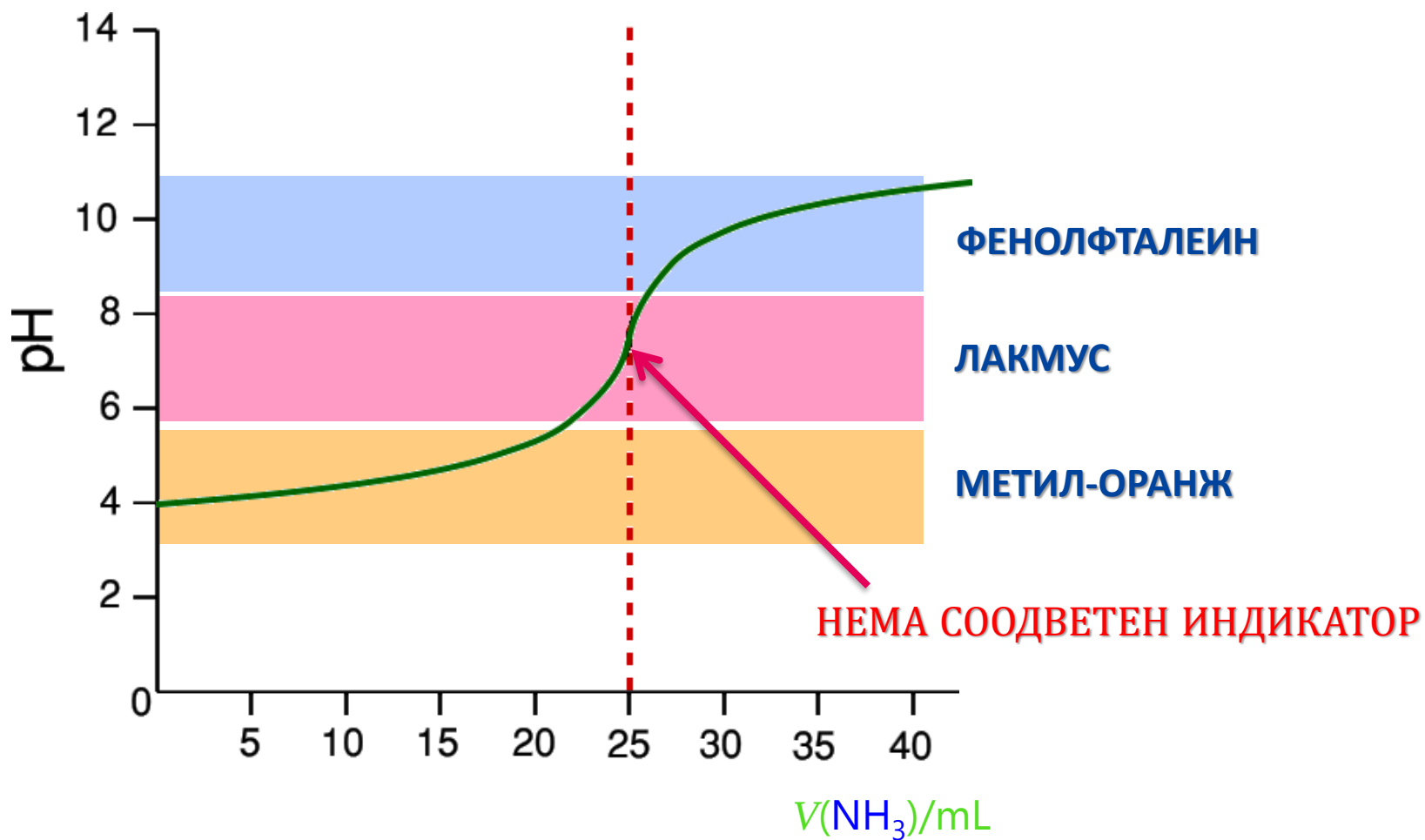
слаба киселина (CH_3COOH) со силна база (NaOH)



Само **ФЕНОЛФТАЛЕИН** е поволен – само тој има промена во вертикалниот дел од кривата

Титрација

слаба киселина (CH_3COOH) со слаба база (NH_3)



Завршната точка може да се определи само со примена на pH-метар

ПУФЕРИ

Пуферите се изградени од слаба киселина HA и нејзина конјугирана база A⁻ или од слаба база и нејзина конјугирана киселина

➤ Пуферот се спротивставува на промената на pH:



Пример: Ако 1 mL од 0,1 mol/L HCl се додаде на 100 mL вода, pH ќе се промени од 7 на 3. Но, ако 0,1 mol/L HCl се додаде на 0,01 mol/L 1:1 ацетатен пуфер, pH ќе се промени само за 0,09 единици.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow \quad \text{H}^+ = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Хендерсон-Хаселбахова равенка

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{база}]}{[\text{киселина}]}$$

Ограничувања на пуферите

- pK_a на пуферот треба да е блиску до посакуваниот pH
- Капацитетот на пуферот мора да е задоволителен

Физички критериуми на биолошки пуфери

- pK_a – треба да е помеѓу 6,0 и 8,0. Повеќето биолошки реакции се одвиваат на pH помеѓу 6 и 8.
- Лесно растворливи во вода и нерастворливи во органски растворувачи. Слабата растворливост во неполярни растворувачи (масти, масла) е згодна карактеристика зошто спречува пуферот да се акумулира во неполярните делови од биолошкиот систем: клеточните мембрани, и други делови од клетката.
- Не треба да поминуваат низ клеточни мембрани. Со тоа се избегнува акумулацијата на пуфер во клетките.
- Не треба да бидат токсични за клетките.
- Не треба да пречат на биолошките процеси.

ТИТРАЦИИ НА ПОЛИПРОТОНСКИ КИСЕЛИНИ

- Има повеќе Е.Т, само ако сукцесивните константи на дисоцијација меѓу себе се разликуваат доволно (најмалку 4 реда на величини):

АКО

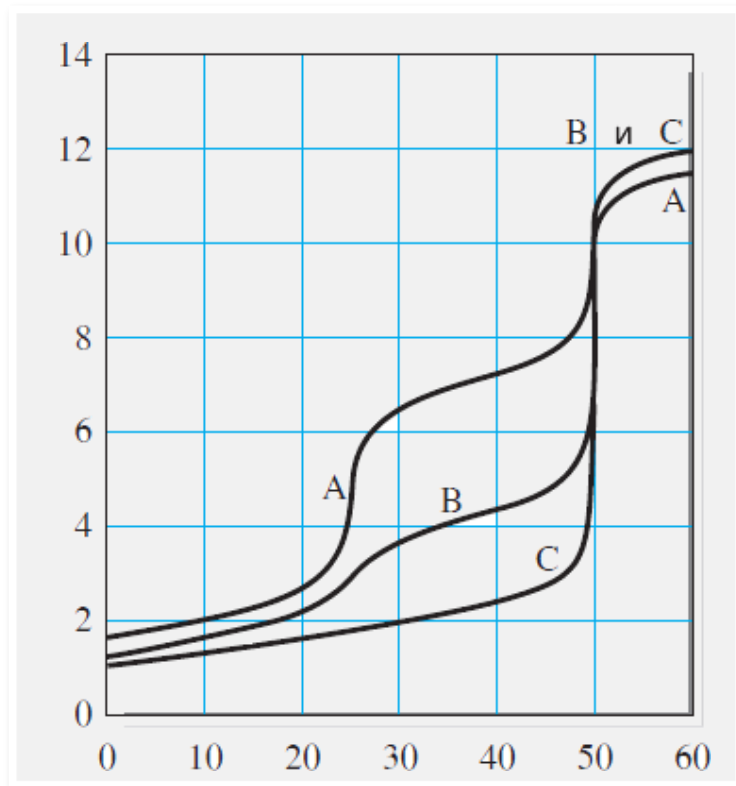
$K_{a(n-1)} : K_{an} \geq 10^4$ – точноста на определувањето е 1 %

$K_{a(n-1)} : K_{an} \geq 10^6$ – точноста на определувањето е 0,1 %

$K_{a(n-1)} : K_{an} < 10^3$ грешката, особено во регионот на првата Е.Т. станува поголема

⇒ во таков случај е потребен построг третман на рамнотежните односи

pH

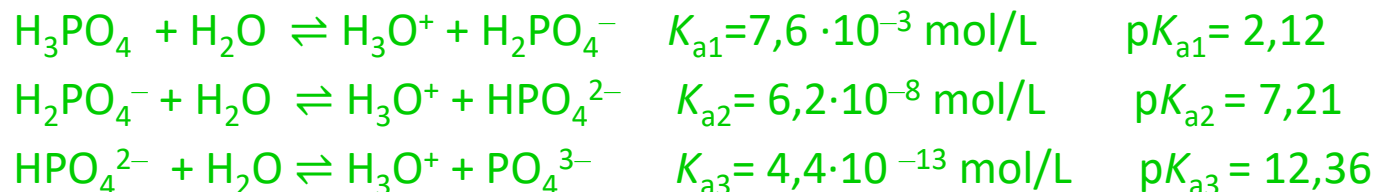


$V(\text{NaOH})/\text{mL}$

- A. H_3PO_4 – има само **два скока**,
 бидејќи третата константа на дисоцијација е **многу мала**,
 $K_{a1} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, $K_{a3} = 4,4 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$
- B. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – $K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
 $K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
 $K_{a1} \cdot K_{a2} = 10^3$, па иако има две Е.Т., се користи само **втората Е.Т.**
- C. H_2SO_4 – има **само еден скок**
 $K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

ТИТРАЦИИ НА ПОЛИПРОТОНСКИ КИСЕЛИНИ

Крива на титрација на **ФОСФОРНА КИСЕЛИНА**



Фосфорната киселина е трипротонска киселина, па затоа со NaOH реагира во три чекори...

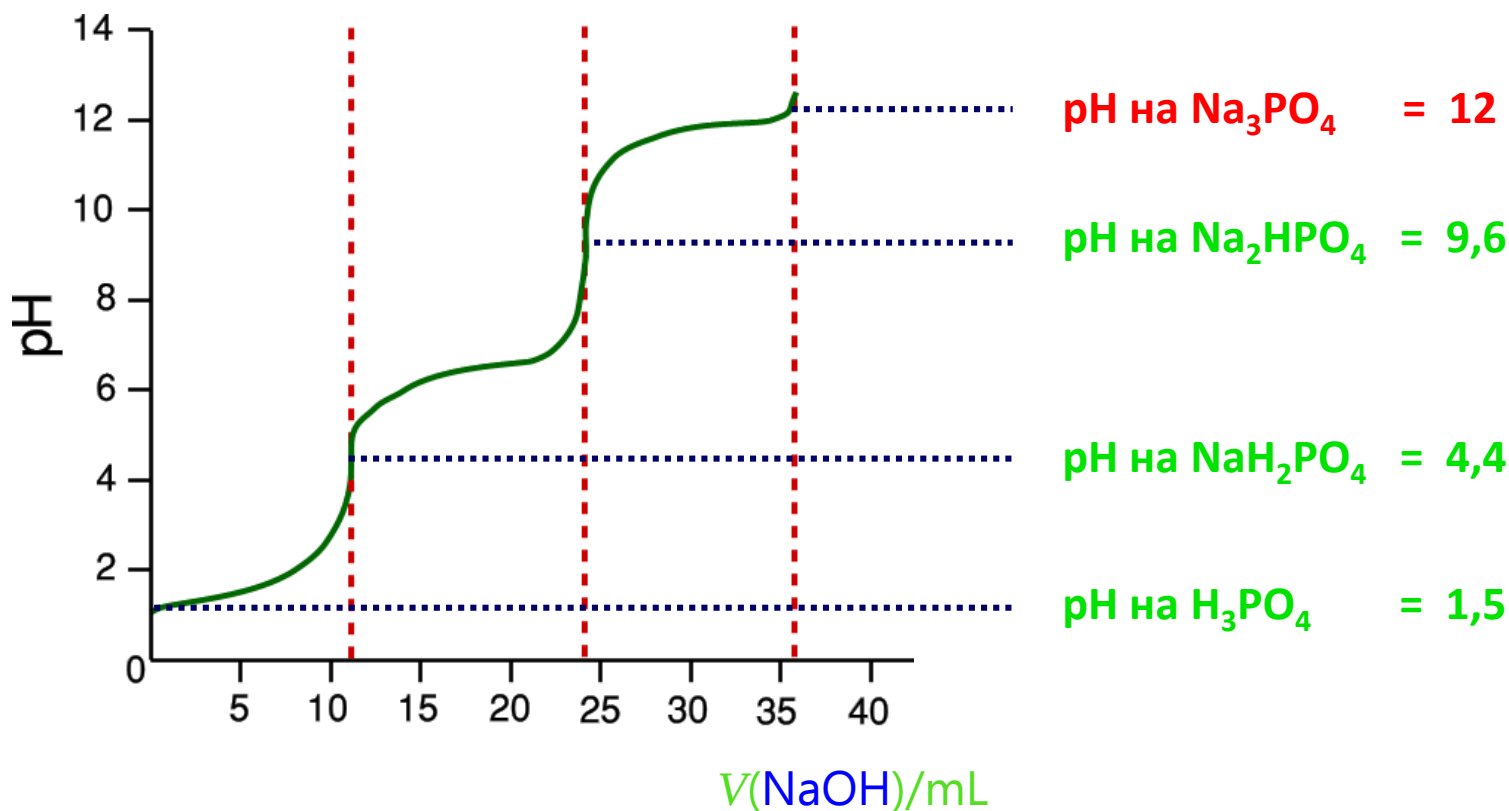


K_{a3} е многу мала, HPO_4^{2-} е многу слаба киселина, па затоа

H_3PO_4 се однесува како двобазна киселина — има два скока.

ТИТРАЦИИ НА ПОЛИПРОТОНСКИ КИСЕЛИНИ

Крива на титрација на **ФОСФОРНА КИСЕЛИНА**



1. pH на почетокот

- ✓ се пресметува како кај **слаба еднобазна киселина** (вториот и третиот степен на дисоцијација се занемаруваат).

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a_1} - \frac{1}{2} \log(c_a / \text{mol/L})$$

2. Подрачје на I пуфер

- ✓ кога ќе се додаде помалку од 1 mol NaOH, се создава I пуфер, **H₃PO₄/H₂PO₄⁻**

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_1} + \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] / \text{mol/L}}{[\text{H}_3\text{PO}_4] / \text{mol/L}}$$

3. Прва Е.Т.

- ✓ кога ќе се додаде **точно 1 mol NaOH**, растворот содржи само **H₂PO₄⁻**, затоа pH се пресметува какао кај **амфолит**

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) = 4,66$$

4. Подрачје на II пуфер

✓ кога ќе се додаде помеѓу 1 и 2 mol NaOH се создава II пуфер; $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-} / \text{HPO}_4^{2-}$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]/\text{mol/L}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}]/\text{mol/L}}$$

5. Втора Е.Т.

✓ кога ќе се додаде точно 2 mol NaOH растворот содржи II амфолит HPO_4^{2-}

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a_2} + \text{pK}_{a_3}) = 9,75$$

6. Подрачје на III пуфер

✓ кога ќе се додаде помеѓу 2 и 3 mol NaOH се создава III пуфер; $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_3} + \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]/\text{mol/L}}{[\text{HPO}_4^{2-}]/\text{mol/L}}$$

7. Трета Е.Т.

✓ HPO_4^{2-} е многу слаба киселина, затоа третата Е.Т. не се определува

ПРИМЕНА НА КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ТИТРАЦИИ

СТАНДАРДНИ РАСТВРИ

- ✓ СИЛНИ КИСЕЛИНИ
- ✓ СИЛНИ БАЗИ

⇒ комплетно реагираат со анализот и со нив се овозможува попрецизно определување на З.Т.

- ✓ HCl – најчесто
- ✓ HClO_4 – многу ретко се применува (треба многу да се внимава)
- ✓ H_2SO_4 – за титрација во неводени растворувачи
- ✓ HNO_3 – ретко се користи бидејќи нејзините оксидациони особини предизвикуваат споредни реакции (го разорува индикаторот)



Не може да се користат како примарни стандарди

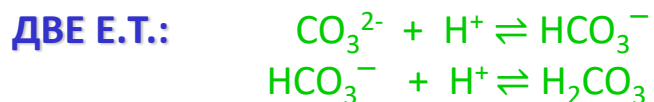
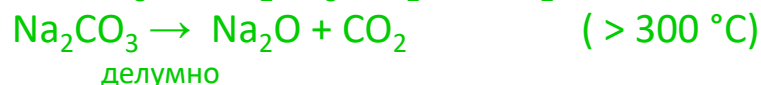


СТАНДАРДИЗАЦИЈА

СТАНДАРДИЗИРАЊЕ НА КИСЕЛИНИТЕ

1. Na_2CO_3 – примарен стандард (за стандардизација на HCl)

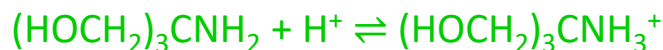
- ✓ комерцијално достапен или
- ✓ да се подготви со загревање на NaHCO_3



Втората Е.Т. е поизразена, па затоа таа се користи при стандардизација

2. Tris(хидроксиметил) аминотан (за стандардизација на HCl)

$(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ – ТНАМ – слаба органска база ($\text{pK}_b = 5,92$)



3. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ – боракс (за стандардизација на HCl)



ПРИМЕНА НА КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ТИТРАЦИИ

СТАНДАРДНИ РАСТВРИ

✓ СИЛНИ КИСЕЛИНИ

✓ СИЛНИ БАЗИ

✓ **NaOH** – најчесто

✓ **KOH** – ретко



NaOH е достапен во:

✓ цврста состојба,

✓ ~ 50 % w/v раствор



СТАНДАРДИЗАЦИЈА???

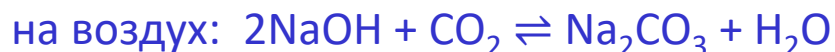
ЗАДОЛЖИТЕЛНО!



може да се стандардизира со било кој од примарените стандарди на **слаби киселини**

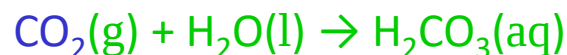
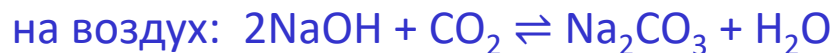
ПРОБЛЕМ!

⇒ стандардизирањето на NaOH, може да биде **усложнето** заради **онечистување**, што е резултат на реакција меѓу CO_2 и OH^-



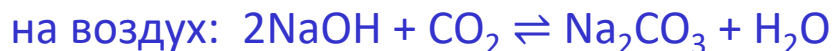
➤ Во присуство на CO_2 , **$V(\text{NaOH})$** при титрацијата **>** од оној потребен за неутрализација на примарениот стандард, бидејќи **дел од OH^- реагира со CO_2**

Ако **pH < 6** ова не претставува проблем



⇒ присуството на **CO₂** не влијае на **n(OH⁻)** што се користи во титрацијата и не претставува извор на определена грешка.

Ако **pH 6 – 10**, за неутрализација на CO_3^{2-} е потребен **само еден протон**



⇒ **дел од OH⁻** се троши за неутрализација со **CO₂** и резултатот на ова е определена грешка во концентрацијата на титрантот

- Цврстиот NaOH е **секогаш онечистен со карбонати**, заради контакт со атмосферата и не може да се употреби за приготвување на раствори на NaOH, што не содржат карбонати.
- Растворите на NaOH што **не содржат карбонати** се подготвуваат од 50 % w/v NaOH, бидејќи Na_2CO_3 е нерастворлив во концентриран NaOH.
 - Кога CO_2 е апсорбиран, Na_2CO_3 се таложи на дното од садот, ослободувајќи бескарбонатен NaOH
- Водата која се користи за подготвување бескарбонатен базен раствор потребно е да не содржи CO_2
 - ✓ Дејонизирана вода **може да содржи CO_2**
 - ⇒ треба да се проврие и
 - ⇒ да се остави да се излади на собна температура (топлите алкални раствори многу брзо апсорбираат CO_2)
 - ✓ Дестилирана вода **не содржи**

Не треба да се остава во стаклено шише, бидејќи базата ќе реагира со стаклото

Се чува во полиетиленски сад од кој максимално е изваден CO_2
(и тие обезбедуваат краткотрајна заштита)

СТАНДАРДИЗИРАЊЕ НА БАЗИТЕ

NaOH може да се стандардизира со :

1. Калиум-хидрогенфталат – **$\text{C}_6\text{H}_4\text{COOKCOOH}$**

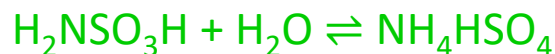
- ✓ добар примарен стандард, голема молекулска маса, не е хигроскопен
- ✓ слаба киселина ($\text{p}K_{\text{a}2} = 5,40$) , инд. f.f.

2. Калиум-хидрогенјодат – **$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$**

- ✓ добар примарен стандард, голема молекулска маса, не е хигроскопен
- ✓ силна киселина (инд. $\text{pH} = 5-9$)
- ✓ малку се раствора во вода (недостаток)

3. Сулфаминска киселина – **$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$**

- ✓ силна киселина ($K_{\text{a}} = 1,03 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$)
- ✓ нехигроскопна цврста супстанца
- ✓ во воден раствор хидролизира



- ✓ па затоа се приготвува пред употреба

4. Хлороводородна киселина - **HCl**

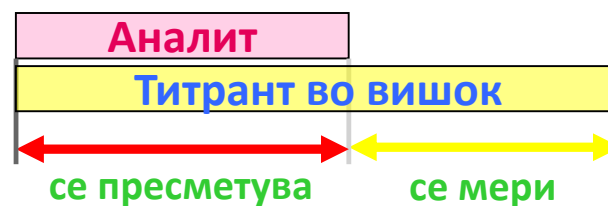
- ✓ секундарен стандард, повеќе грешки, но сепак се променува за стандардизација на NaOH

ПРИМЕНА НА КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ТИТРАЦИИ

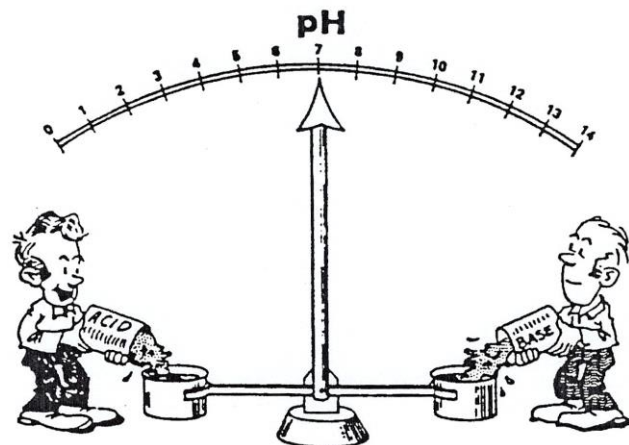
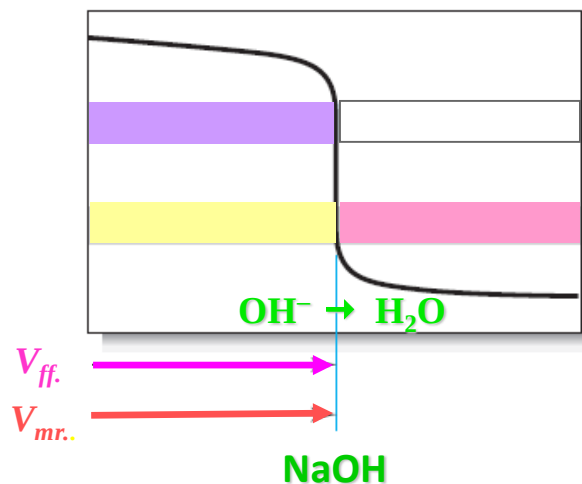
ТИТРАЦИИ

☺ ДИРЕКТНИ

☺ ПОВРАТНИ (ИНДИРЕКТНИ):



I. Определување на СИЛНИ киселини / бази:



Еквивалентна точка: $\text{pH} = 7$

II. Определување на СЛАБИ киселини:

Е.Т. $\text{pH} > 7$ (фенолфталеин индикатор)

СЛАБИ бази:

Е.Т. $\text{pH} < 7$ (метил црвен)

II. (a) Определување на СЛАБИ киселини: $K_a \geq 10^{-5}$ (10^{-7} - 10^{-4})

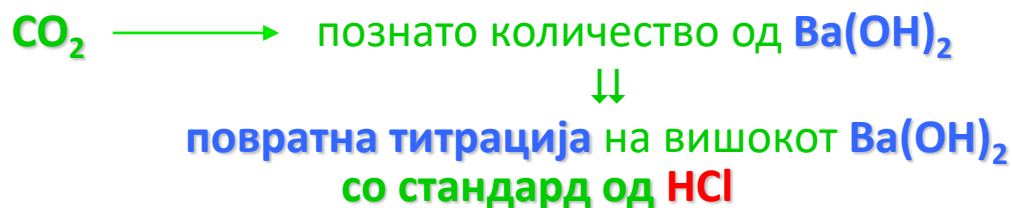
☺ ДИРЕКТНА титрација:

- пр. $\diamond$ карбоксилни киселини со мал број на С атоми
пр. CH_3COOH
 $\diamond$ масни киселини (пр. масти, восок, масла)

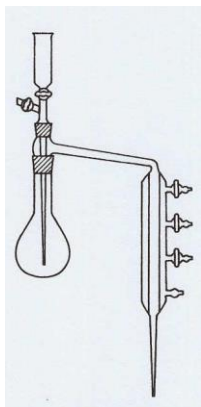
☺ Повратна титрација: ако слабата киселина е испарлива

- пр. $\diamond$ CO_2 (како CO_3^{2-} или HCO_3^-)

дестилација
со меурчиња



Апаратура за дестилација
(Maros- Schulek)



Примена на определувањата на CO_2 :

- ☺ Определување на **органски материјали**
☺ Определување на содржина на CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}
во природни води

- ☺ Неводени растворувачи: $K_a > 10^{-7}$
 $< 10^{-12}$

☺ Определување на **алкалност**, **киселост** и **слободен CO₂** во природни и отпадни води – стандардни методи

АЛКАЛНОСТ – мерка за капацитетот на примерок од вода за неутрализација на киселини и се должи пред се на:

- **OH⁻**; **HCO₃⁻** и **CO₃²⁻** формите и
- други слаби бази, како што се фосфати

ВКУПНА алкалност – се определува со титрација со стандарден раствор од HCl или H₂SO₄ до определена З.Т. на **pH = 4,5** или до З.Т. со бромокрезол зелено (метил црвен, метил оранж).

Алкалноста се пресметува како **mg (CaCO₃)/L**

Ако изворот на алкалноста е ограничен на **OH⁻**; **HCO₃⁻** и **CO₃²⁻**

⇒ двете титрации: на **pH = 4,5** (З.Т. на со бромокрезол зелено, метил род) и
pH = 8,3 (З.Т. со фенолфталеин)

може да се користат за определување на присутните хемиски видови, како и нивните одделни концентрации.

АЦИДИТЕТ – мерка на капацитетот на водата за неутрализирање на база

✓ ацидитет на **СИЛНА** киселина и

✓ ацидитет на **СЛАБА** киселина

⇒ се должи на присуството на неоргански киселини: **HCl, HNO₃, H₂SO₄**

⇒ често се сретнува во индустриски отпадни материи и главните одводи во рудниците

⇒ најчесто потекнува од образувањето на H₂CO₃ од растворениот CO₂

⇒ дел од хидролизирани **метални јони** како што се Fe³⁺, Al³⁺ и Mn²⁺

⇒ органски киселини

КАКО СЕ ОПРЕДЕЛУВА АЦИДИТЕТОТ?

✓ со титрација со стандарден раствор од NaOH до определени З.Т. на **pH = 3,7** (бромофенол сино) и **pH = 8,3** (фенолфталеин).



мерка за ацидитетот
за **СИЛНИ** киселини



мерка за вкупниот
ацидитет

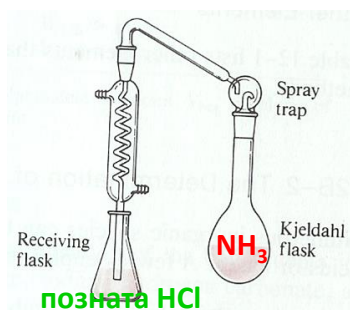
мерка за ацидитетот за
СЛАБИ киселини
се добива од разликата

Резултатите се прикажуваат како **mg CaCO₃/L примерок**

II. (б) Определување на СЛАБИ бази: $K_b \geq 10^{-5}$ ($10^{-7} - 10^{-4}$)

☺ **ДИРЕКТНА титрација:** $\diamond$ пр. NH_4OH

☺ **Повратна титрација:** $\diamond$ NH_4^+ -сол $\xrightarrow[\text{вриење}]{\text{силна база (NaOH)}}$ NH_3



КЕЛДАЛОВА МЕТОДА:
дестилација во познат вишок од киселина
 $\Downarrow$
повратна титрација на виш. к-на (HCl)
со базен титрант (NaOH)

Примена на определувањата на NH_3 :

☺ **N-содржат органските компоненти** (пр. аминокиселини, протеини, вештачки ѓубрива, експлозиви, почва...)

Разградување (минерализација) со **сс. H_2SO_4 , 300°C**

+ катализатор: Se, или Cu^{2+}

Ох. број: -3

(пр. $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $=\text{NH}$, $-\text{N}<$)

$\Rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Ох. број: $+3, +1$

(пр. азо- ($-\text{N}=\text{N}-$), нитро-, нитрозо комп.)

$\Rightarrow \text{HNO}_3 (+5)$

Редукција
со Zn, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$,...

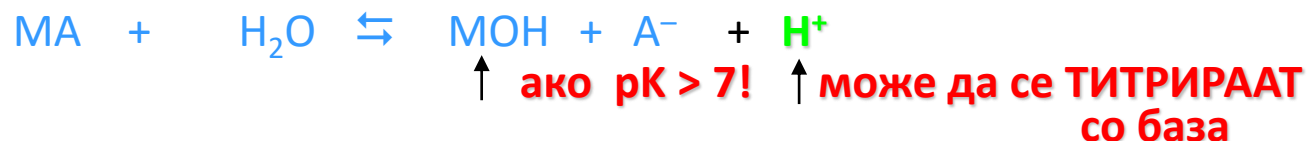
$\downarrow$
 NH_4^+

☺ **Неводени растворувачи:** $K_b > 10^{-7}$
 $< 10^{-12}$

III. Определување на СОЛИ:

(а) Неутрални соли: **НЕ МОЖЕ ДА СЕ ИЗМЕРАТ!**

(б) Соли кои хидролизираат до киселини: **Brönsted киселини** (силна киселина + слаба база)



Пр. Анилин · HCl; бензидин · H₂SO₄; папаверин · HCl...

(в) Соли кои хидролизираат до бази: **Brönsted бази** (силна база + слаба киселина)

