

Лабораторная работа

Водородный показатель и кислотность воды. Определение кислотности методом прямого и обратного титрования

Цель работы:

Определить содержание кислот (кислотность) в пробах природной воды методом нейтрализации, используя методики прямого и обратного титрования. По полученным данным исследованную воду оценить на степень агрессивности по отношению к металлам.

Сделать вывод об условиях применения метилоранжа и фенолфталеина в качестве кислотно-основных индикаторов для определения конечной точки титрования.

Теоретические положения

Кислотностью называют повышенную концентрацию содержания ионов водорода $c(\text{H}^+)$ ($\text{pH} < 7,0$) в воде. Кислотность является существенным показателем агрессивности производственной воды по отношению к металлам.

Повышенная концентрация ионов водорода возникает при H^+ -катионировании. Этот процесс используют для очистки производственных вод от примесей различных катионов. Он сводится к обмену всех катионов на ионы водорода H^+ (или, вернее, H_3O^+). Если катионов-примесей в воде было достаточно много, в результате процесса катионной очистки (H^+ -катионирования), концентрация H^+ -ионов может оказаться достаточно высокой, что обуславливает высокую кислотность воды.

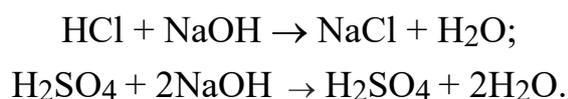
Кислотность производственных вод может быть обусловлена присутствием:

сильных кислот, чаще всего это соляная (HCl) и серная кислоты (H_2SO_4);
слабых многоосновных кислот, чаще всего это угольная (H_2CO_3), фосфорная (H_3PO_4) и кремневая (H_2SiO_3) кислоты.

В данном случае титруемыми веществами являются кислоты, находящиеся в исследуемом растворе, а титрантом – раствор сильного основания, например NaOH . Для того чтобы установить момент, когда все кислоты прореагировали с добавленным основанием, используют кислотно-основные индикаторы, например, фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Поскольку в растворе присутствуют сильные и слабые многоосновные кислоты, можно предположить, что титрование будет идти в два этапа:

1. *Титрование с метиловым оранжевым.* При добавлении первых порций титранта сначала реагируют сильные кислоты по реакциям:



Момент, когда все сильные кислоты прореагировали, а избыток основания еще не добавлен, соответствует первой точке эквивалентности. В первой точке эквивалентности отсутствуют сильные кислоты (источник H^+ -ионов) и основания (источник OH^- -ионов), поэтому pH раствора определяется в основном автопротолизом воды и оставшимися слабыми кислотами. Скачок титрования сильных кислот лежит в пределах $\text{pH} = 5 \div 9$. Наряду с сильными кислотами HCl и H_2SO_4 , происходит титрование фосфорной кислоты по первой ступени:



Чтобы зафиксировать конечную точку титрования сильных кислот, можно использовать индикаторы, перечисленные в следующей таблице:

Таблица

Индикаторы, подходящие для титрования сильных кислот

Индикатор	Интервал перехода окраски индикатора ΔpH
Лакмус	5,0 – 8,0
Бром тимол синий	6,0 – 7,6
Фенол красный	6,4 – 8,0
Нейтральный красный	6,8 – 8,0
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4

Традиционно используют *индикатор метиловый оранжевый* с интервалом перехода окраски $\Delta\text{pH} = 3,1 - 4,4$. Необходимо помнить о том, что индикатор метиловый оранжевый изменяет цвет до наступления точки эквивалентности, т.е. некоторое количество сильных кислот остается недотитрованным. Чтобы оттитровать все сильные кислоты и фосфорную кислоту по первой ступени этот индикатор вполне подходит.

2. *Титрование с фенолфталеином.* Титрованием в присутствии индикатора фенолфталеина определяют содержание слабых кислот:

угольной (H_2CO_3), кремневой (H_2SiO_3) и фосфорной по второй ступени (H_2PO_4^-):

Угольная кислота:



Кремневая кислота:



(данная реакция обычно полностью происходит в присутствии индикатора фенолфталеина).

Фосфорная кислота:

1-я ступень уже пройдена



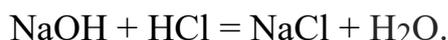
Чтобы оттитровать угольную (по 1-й ступени), кремневую (полностью) и фосфорную (по 2-й ступени), применяют индикатор фенолфталеин, интервал перехода окраски которого $\Delta\text{pH} = 8,0 \div 10,0$.

Результаты титрования с индикатором фенолфталеином соответствуют половине содержания карбонатов (до состояния HCO_3^-), части фосфатов (до состояния HPO_4^{2-}) и силикатов полностью.

Полностью оттитровать угольную (до состояния Na_2CO_3) и фосфорную (до состояния Na_3PO_4) кислоты практически невозможно, так как константы кислотности последних стадий диссоциации этих кислот очень низки. Чтобы определить полное содержание этих кислот, используют метод обратного титрования.

Определение общей кислотности методом обратного титрования

Для определения содержания угольной и фосфорной кислот к исходному анализируемому раствору добавляют заведомый избыток щелочи, взятый в известном количестве. Щелочь взаимодействует со всеми кислотами, находящимися в растворе. Непрореагировавший избыток щелочи титруют соляной кислотой:



Примеры решения задач:

Пример №1.

Определите молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора КОН, если на нейтрализацию 35 мл 0,3 н. H_3PO_4 израсходовано 20 мл раствора КОН. Сколько граммов КОН содержится в 1 л этого раствора?

Решение.

Из закона эквивалентов следует, что вещества взаимодействуют в эквивалентных соотношениях. Расчет ведем по формуле

$$c_{\text{н.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V(\text{H}_3\text{PO}_4) = c_{\text{н.}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}).$$

Отсюда

$$c_{\text{н.}}(\text{KOH}) = \frac{c_{\text{н.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V(\text{KOH})} = \frac{0,3 \cdot 35}{20} = 0,5250 \text{ н.}$$

$$c_{\text{н.}}(\text{KOH}) = 0,525 \text{ н. или } 0,525 \frac{\text{МОЛЬ ЭКВ.}}{\text{Л}}$$

Число молей эквивалентов КОН

$$V_3(\text{KOH}) = \frac{m}{M_3},$$

где

$$M_3(\text{KOH}) = \frac{M_{\text{гидроксида}}}{\text{число групп } \text{OH}^-} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль};$$

тогда

$$m(\text{KOH}) = V_3(\text{KOH}) \cdot M_3(\text{KOH}) = 0,525 \cdot 56 = 29,4 \text{ г}$$

Оборудование и реактивы

Оборудование: штативы с бюретками на 25,0мл, конические колбы на 250 мл, мерные цилиндры на 100,0мл, пипетки, воронки для бюреток, химические стаканы на 100 мл.

Реактивы: растворы гидроксида натрия NaOH и соляной кислоты HCl точной концентрации; растворы кислотно-основных индикаторов: 0,1%-ный раствор метилоранжа и 1%-ный раствор фенолфталеина.

Методика и порядок выполнения работы

Опыт 1. Определение кислотности воды прямым титрованием щелочью (по метилоранжу и фенолфталеину)

Используя мерный цилиндр, влейте 100 мл исследуемой воды в коническую колбу емкостью 250 мл, добавьте 5 капель индикатора метилоранжа.

При наличии в воде сильных кислот раствор в колбе окрасится в красный цвет. Окрашенную в красный цвет жидкость титруйте 0,1 н. раствором NaOH, добавляя по 1 капле щелочи до изменения окраски раствора в оранжево-желтый. Отметьте пошедший на титрование объем щелочи как $V_{м.о}^{NaOH}$, мл.

Примечание: 1. Если при титровании красная окраска изменилась до желтой (а не оранжево-желтой), это означает, что проба перетитрована и опыт следует выполнить заново. 2. Если при добавлении метилоранжа к исходной пробе окраска сразу стала оранжево-желтой, это указывает на отсутствие сильных кислот в этом образце природной воды и $V_{м.о}^{NaOH} = 0$ мл. Анализ этой пробы воды следует продолжить, как указано в руководстве.

К оранжево-желтому раствору в конической колбе прибавьте 5 капель индикатора фенолфталеина и продолжайте титрование щелочью до появления устойчивого розового окрашивания жидкости. Отметьте общий объем щелочи NaOH на титровании с метилоранжем и фенолфталеином как V_o^{NaOH} мл. и вычислите $V_{ф.ф}^{NaOH}$ как разность $(V_o^{NaOH} - V_{м.о}^{NaOH})$, мл.

Опыт следует провести не менее 2-х раз при условии, что расхождение между параллельными определениями не превышает 0,1 мл титрованного раствора NaOH.

Результаты опыта внести в таблицу 1.

Таблица 1

Экспериментальные результаты по определению кислотности природной воды прямым титрованием по метилоранжу и фенолфталеину методом нейтрализации.

№ проб	Объем проб воды, мл	C_{NaOH} моль экв/л	Объем раствора NaOH на титрование, мл		
			с метилоранжем $V_{м.о}^{NaOH}$, мл	с фенолфталеином $V_{ф.ф}^{NaOH}$, мл	$V_{м.о}^{NaOH} + V_{ф.ф}^{NaOH}$, мл
1	100				
2	100				
3	100				

Опыт 2. Определение общей кислотности воды методом обратного титрования

В коническую колбу емкостью 250 мл отмерьте из бюретки со щелочью известной концентрации точное количество раствора NaOH объемом $V^{NaOH} = V_{м.о}^{NaOH} + 2 V_{ф.ф}^{NaOH}$, используя результаты опыта 1, и сразу же влейте в колбу со щелочью 100 мл пробы воды. Прибавьте 5 капель индикатора фенолфталеина и, перемешивая, оттитруйте 0,1 н. раствором кислоты HCl до перехода окраски жидкости от розово-малиновой до бесцветной. Отметьте объем израсходованной кислоты HCl как V_K^{HCl} , мл.

Опыт следует провести не менее 2-х раз при условии, что разница в объемах раствора HCl не более 0,1 мл.

Результаты опыта внести в таблицу 2.

Таблица 2

Экспериментальные результаты определения общей кислотности природной воды методом нейтрализации способом обратного титрования.

Пробы	Объем пробы, мл	С NaOH <i>моль экв.</i>	С HCl <i>моль экв.</i>	Объем добавленного раствора NaOH, мл	Объем V_D^{NaOH} щелочи NaOH, мл	Объем $V_{изб.}^{NaOH}$	Объем р-ра NaOH, определяющего общую кислотность, V_O^{NaOH} , мл $(V_O^{NaOH} = V_D^{NaOH} - V_{изб.}^{NaOH})$
	00						
	00						
	00						

Расчет концентрации ионов водорода (H^+) (кислотности) и водородного показателя (рН) для исследованной пробы природной воды.
Водородный показатель рН вычисляется по формуле

$$pH = -\lg C_{H^+},$$

где C_{H^+} – молярная концентрация ионов водорода (H^+) в растворе (кислотность).

Расчет C_{H^+} основан на законе эквивалентов для реакций в растворах:

$$C_{H.1} \cdot V_1 = C_{H.2} \cdot V_2,$$

где $c_{H.}$ – нормальность раствора (молярная концентрация эквивалента, моль экв/л). Для исследованных проб воды формула для расчета C_{H^+} имеет вид:

$$c_{H.}(NaOH) \cdot V(NaOH) = C_{H^+} \text{ (в воде)} \cdot V \text{ (пробы воды)}.$$

Используя экспериментальные результаты по объему израсходованной на титрование щелочи NaOH (см. табл 1 и 2) рассчитаем кислотность общую (по V_o^{NaOH}) и 3 её составляющие:

- по метилоранжу (по $V_{M.O}^{NaOH}$)
- по фенолфталеину (по $V_{Ф.Ф.}^{NaOH}$)
- по объему NaOH, равной разности ($V_o^{NaOH} - (V_{M.O}^{NaOH} + V_{Ф.Ф.}^{NaOH})$);

Вычислите значения pH, укажите кислоты и процессы их диссоциации, ответственные за соответствующий вид кислотности. Результаты расчетов представьте в таблице 3.

Таблица 3

Кислотность, K	C_{H^+} <u>моль экв.</u> л	pH	Формулы кислот, определяющих кислотность	Процессы диссоциации кислот, определяющих данную кислотность
общая K_0				
по метилоранжу, $K_{M. O.}$				
по фенолфталеину $K_{Ф. Ф.}$				

$K = K_0 - (K_{\text{м. о.}} + K_{\text{ф. ф.}})$				
---	--	--	--	--

По данным таблицы 3 сделать вывод о степени агрессивности исследованной природной воды по отношению к металлам.

Контрольные вопросы

1. Что называют кислотностью воды?
2. Перечислите факторы, приводящие к $\text{pH} < 7$ в природной воде?
3. Почему кислотность – один из важных контролируемых показателей качества теплоносителя?
4. Какой количественной характеристикой оценивается кислотность воды?
5. Какой метод количественной оценки кислотности используется в лабораторной работе? Какая реакция лежит в основе метода? Чем обусловлен ее выбор?
6. Что такое «прямое титрование», «обратное титрование».
7. Почему в лабораторной работе необходимо использовать методику и прямого, и обратного титрования?
8. Чем обусловлено использование 2-х индикаторов при оценке кислотности природной воды? Какие это индикаторы?
9. Почему метилоранж и фенолфталеин, использованные в лабораторной работе, называют кислотно-основными индикаторами?
10. Какой закон лежит в основе расчета кислотности воды?
11. Не нейтрализацию 0,471 г фосфорной кислоты израсходовано 0,664 г КОН. Вычислите молярную массу эквивалента кислоты.
12. На нейтрализацию 30 мл 0,1 н. раствора щелочи потребовалось 12 мл раствора кислоты. Определите молярную концентрацию эквивалента (нормальную концентрацию) кислоты.
13. Сколько миллилитров 0,1 н. H_3PO_4 можно приготовить из 80 мл 0,75 н. раствора той же кислоты?
14. На нейтрализацию 40 мл раствора щелочи пошло 24 мл 0,5 н. раствора серной кислоты. Какова нормальность раствора щелочи? Сколько 0,5 н. HCl потребовалось бы для той же цели?
15. Для нейтрализации 20 мл 0,1 н. раствора кислоты потребовалось 8 мл раствора едкого натра. Сколько граммов едкого натра содержит 1 л этого раствора?