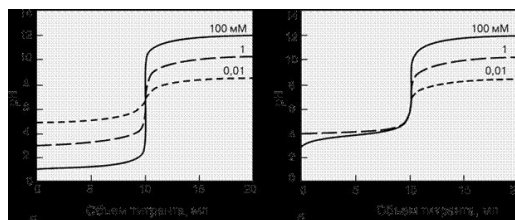


*Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова
Физический факультет*



Курсовая работа на тему:
Изучение процессов нейтрализации при
кислотно-основном титровании



*Выполнил: студент 2 курса 217 группы Ваваев Евгений
Преподаватель: Алексеев Алексей Алексеевич*

*Москва
2016*

Содержание:

- 1. Введение*
- 2. Теоретическое введение в процессы
нейтрализации*
- 3. Построение интегральной кривой титрования*
- 4. Интерфейс и программная часть*
- 5. Заключение*

Введение•

При использовании кислотно-основного титрования в аналитической химии, в качестве характеристики процесса титрования применяют графические зависимости водородного показателя раствора от фактора оттитрованности или объема титранта (интегральные кривые титрования). Для большинства систем, имеющих аналитическое применение, существуют определенные способы приближенного расчета этих кривых, требующие индивидуального подхода при рассмотрении каждой системы. В то же время, использование ЭВМ позволяет применить более общий подход, формализовать процесс построения кривой титрования, избежать приближений и сделать его универсальным для рассмотрения практически любых систем.

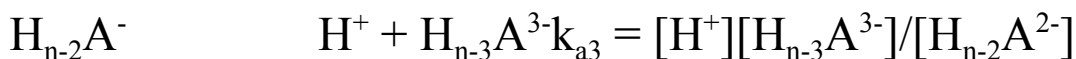
Теоретическое введение в процессы нейтрализации:

Большинство равновесных процессов, протекающих в растворах сильных и слабых электролитов, могут быть описаны с использованием 3-х основных типов уравнений.

1. Уравнений констант равновесия (констант диссоциации для кислотно-основного взаимодействия);
2. Уравнений материального баланса;
3. Уравнения электронейтральности;

Уравнения констант равновесия

Равновесия в водных растворах слабых кислот или оснований характеризуются константой диссоциации. Для диссоциации многоосновных кислот типа H_nA могут быть определены ступенчатые константы диссоциации:



Общая константа диссоциации для суммарного уравнения процесса диссоциации кислоты:



Уравнение материального баланса

Отражает условие постоянства количества вещества какого-либо компонента в независимости от протекания реакций. Например, при добавлении к раствору хлороводородной кислоты воды, количество хлороводородной кислоты не меняется.

$$C_0 * V_0 = C_k * V_k = C_k (V_0 + V_1)$$

C_0 — исходная концентрация раствора

C_k — конечная концентрация раствора

V_0 — исходный объём раствора кислоты

V_k — конечный объём раствора кислоты

V_1 — объём добавленной воды

При добавлении такого-же объёма раствора гидроксида натрия, количество хлорид-ионов также постоянно

$$C_0(Cl) * V_0 = C_k(Cl) * V_k = C_k(Cl) * (V_0 + V_2)$$

V_2 — объём добавленной щёлочи

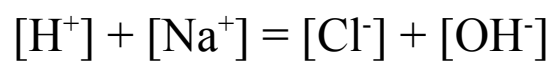
Уравнение электронейтральности

В случае растворов электролитов отражает постоянство заряда раствора, равенство его «0».

Из заряженных частиц для воды в растворе существуют только ионы водорода и гидроксид-ионы

$$[H^+] = [OH^-]$$

Из заряженных частиц для воды и для хлорида натрия существуют ионы натрия, водорода, хлорид-ионы, гидроксид-ионы



Построение интегральной кривой титрования:

Алгоритм построения кривой титрования

1. Выделяем все процессы в системе, которые приводят к образованию заряженных частиц;
2. Отмечаем обратимые и необратимые процессы;
3. Пишем уравнения реакций для всех процессов;
4. По уравнениям реакций пишем константы диссоциации для обратимых процессов;
5. Записываем уравнение материального баланса по всем компонентам системы;
6. Находим зависимость аналитических концентраций от разбавления системы;
7. Записываем уравнение электронейтральности для всей системы;
8. Решаем систему всех полученных уравнений;
9. Находим зависимость $pH = f(p)$;

В качестве примера рассмотрим титрование соли слабой двухосновной кислоты (карбоната) сильной хлороводородной кислотой. Пусть

$C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – концентрация соли

$V_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – исходный объём

$C_T(\text{HCl})$ – концентрация добавленного титранта

$V_T(\text{HCl})$ – объём титранта

Константы равновесия

В процессе титрования возможны следующие процессы

Обратимые:

- диссоциация воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

- диссоциация угольной кислоты $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

CO_3^{2-} Характеризуется общей константой диссоциации

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Необратимые:

- диссоциация карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

- диссоциация хлорида-натрия $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

- диссоциация хлороводородной кислоты $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Уравнения материального баланса

По ионам натрия

В процессе титрования происходит разбавление раствора карбонат натрия раствором хлороводородной кислоты. С учётом разбавления

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)V_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) / \{V_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) + V_T(\text{HCl})\} \quad (1)$$

Фактор оттитрованности определяется как доля прореагировавшей соли, выраженная в процентах

$$p = C_T V_T / (C_0 V_0) \quad (2)$$

Разделив числитель и знаменатель (1) на $V_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ и с учётом (2) получим

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_T(\text{HCl})C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) / \{C_T(\text{HCl}) + pC_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)\} \quad (3)$$

Поскольку при диссоциации одной единицы карбоната натрия образуется два иона натрия, то равновесная концентрация ионов натрия составит

$$[\text{Na}^+] = 2C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2C_T(\text{HCl})C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) / \{C_T(\text{HCl}) + pC_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)\} \quad (4)$$

по карбонат иону

Уравнение (3) является и уравнением материального баланса по углероду.

Аналогично получаем

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_T(\text{HCl})C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) / \{C_T(\text{HCl}) + pC_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)\} \quad (5)$$

по хлорид-иону

Происходит разбавление раствора раствором хлороводородной кислоты. Концентрацию хлорид-ионов с учётом разбавления

$$[\text{Cl}^-] = C(\text{HCl})V_T(\text{HCl}) / \{V_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) + V_T(\text{HCl})\} \quad (6)$$

С учётом (2), разделив числитель и знаменатель на $V_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, после ряда преобразований получаем

$$[\text{Cl}^-] = pC_T(\text{HCl})C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) / \{C_T(\text{HCl}) + pC_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)\} \quad (7)$$

Уравнение электронейтральности

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

МОЛЬНЫЕ ДОЛИ

Из всех слагаемых мольные доли необходимо выразить только

для карбонат и гидрокарбонат ионов.

Мольная доля для карбонат ионов

$$X_{\text{CO}_3^{2-}} = [\text{CO}_3^{2-}] / \{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]\}$$

После некоторых преобразований с учётом констант диссоциации угольной кислоты имеем

$$X_{\text{CO}_3^{2-}} = k_{a1}k_{a2} / \{[\text{H}^+]^2 + k_{a1}[\text{H}^+] + k_{a1}k_{a2}\}$$

Аналогично имеем

$$X_{\text{HCO}_3^-} = k_{a1}[\text{H}^+] / \{[\text{H}^+]^2 + k_{a1}[\text{H}^+] + k_{a1}k_{a2}\}$$

Так как равновесная концентрация карбонат иона равна произведению его аналитической концентрации, то получим, что

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_T(\text{HCl})C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) / \{C_T(\text{HCl}) + pC_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)\} * k_{a1}k_{a2} / \{[\text{H}^+]^2 + k_{a1}[\text{H}^+] + k_{a1}k_{a2}\}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_T(\text{HCl})C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) / \{C_T(\text{HCl}) + pC_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)\} * k_{a1}[\text{H}^+] / \{[\text{H}^+]^2 + k_{a1}[\text{H}^+] + k_{a1}k_{a2}\}$$

Подставив в уравнение электронейтральности все полученные равновесные концентрации и проведя ряд преобразований, получим, что фактор оттитрованности

$$p = C_T(\text{HCl}) / C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) * C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) [\text{H}^+] * (\{k_{a1}[\text{H}^+] + 2k_{a1}k_{a2}\} / \{[\text{H}^+]^2 + k_{a1}[\text{H}^+] + k_{a1}k_{a2}\} - 2) - [\text{H}^+]^2 + k_w / \{[\text{H}^+]^2 - k_w - [\text{H}^+]C_T(\text{HCl})\}$$

9

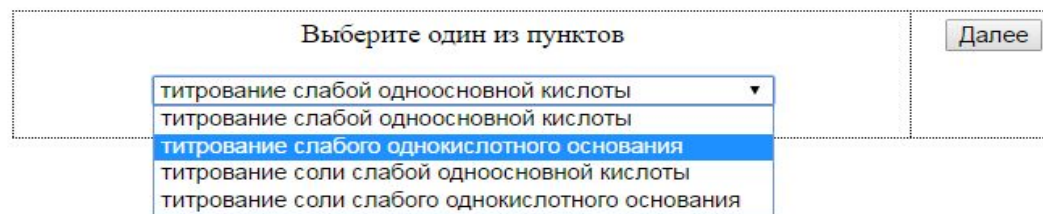
Полученное уравнение кривой титрования представляет зависимость фактора оттитрованности от рН раствора. Однако с точки зрения аналитической химии интерес представляет другая зависимость, а именно $pH = f_1(p)$. Но получение такой зависимости, исходя из зависимости $p = f(pH)$, аналитически является трудной и не всегда выполнимой задачей. Поэтому используется численный метод получения необходимой зависимости и построения кривой титрования.

В области $p > 0$ водородный показатель является функцией фактора оттитрованности и может быть построена зависимость рН от р простой переменной координат р и рН местами. Поскольку $[H^+] = 10^{-pH}$, рН может меняться в пределах от 0 до 14, то выбрав шаг изменения рН, получают таблицу значений рН и р(рН). Особый интерес представляют величины от 0 до 2. Выделив из таблицы необходимые точки с координатами р и рН строят зависимость рН от р.

Интерфейс и программная часть:

С целью визуализации процессов нейтрализации была написана программа, позволяющая пользователю задавать начальные параметры и строить интегральные кривые титрования для некоторых процессов нейтрализации.

Пользователь имеет возможность выбрать с каким именно видом титрования он собирается работать:



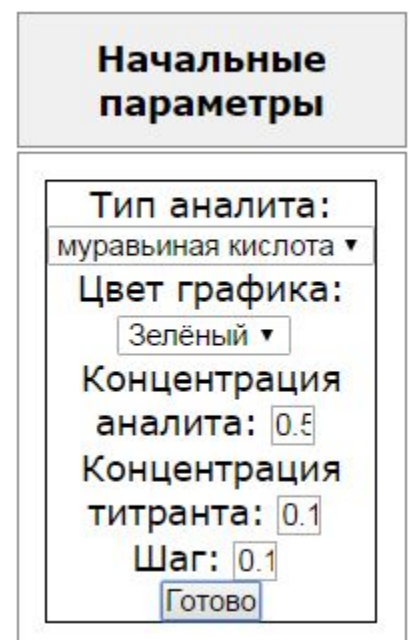
Выберите один из пунктов

Далее

- титрование слабой одноосновной кислоты
- титрование слабой одноосновной кислоты
- титрование слабого однокислотного основания**
- титрование соли слабой одноосновной кислоты
- титрование соли слабого однокислотного основания

Далее после попадания в основное меню, он может:

1. Выбирать тип аналита;
2. Задавать цвет графика;
3. Вводить начальную концентрацию;
4. Вводить концентрацию титранта;
5. Задавать и изменять шаг;



Начальные параметры

Тип аналита:
муравьиная кислота ▾

Цвет графика:
Зелёный ▾

Концентрация аналита: 0.5

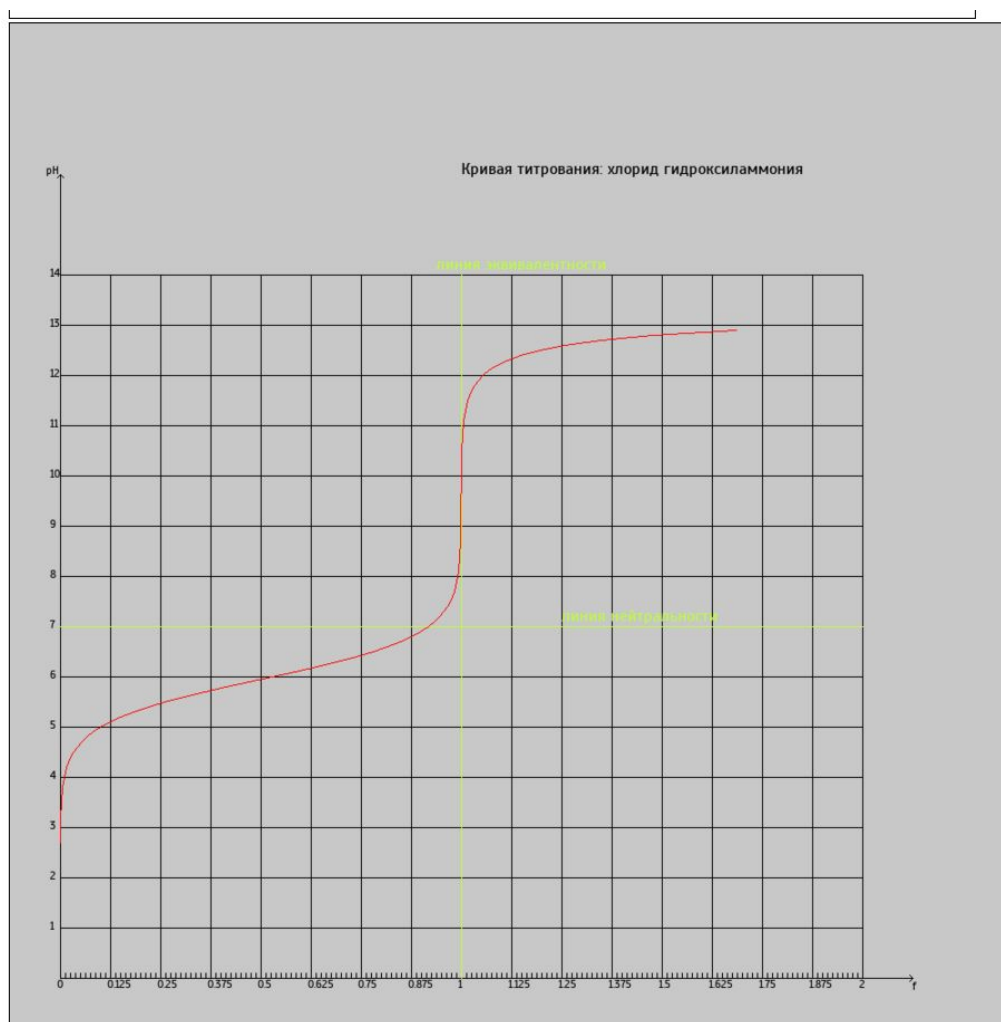
Концентрация титранта: 0.1

Шаг: 0.1

Готово

11

По введённым пользователем начальным данным программа строит график и сохраняет его в базе данных. Пользователю всего лишь нужно ввести ID графика, который он хочет визуализировать, и программа выведет график на экран. Можно выводить сразу несколько графиков одновременно и сравнивать их.



В дополнение имеется возможность просмотреть информацию о введённых графиках в таблице, расположенной над графиками и сменить тип титрования или удалить график на совсем, нажав на соответствующую кнопку.

Управления графиками

ID удаляемого графика:

Удалить

сменить титрование

[+ Построить новый график

Выйти

Основное меню выглядит следующим образом:

Начальные параметры

Тип аналита:
хлорид гидроксиламмония ▾

Цвет графика:
Красный ▾

Концентрация аналита: 0.1

Концентрация титранта: 0.1

Шаг: 0.1

Готово

Управления графиками

ID удаляемого графика:

Удалить

сменить титрование

[+] Построить новый график

Выйти

Данные успешно добавлены!

OK

ID	Концентрация титранта	Концентрация аналита	Шаг	Дата	Цвет графика	Аналит	Тип вещества
6	0.1	0.5	0.1	2016-05-26 17:16:34	Зелёный	муравьиная кислота	одноосновная кислота
7	0.2	5	0.1	2016-05-26 17:17:07	Красный	хлорид гидроксиламмония	соль одноосновной кислоты

Заключение:

В ходе работы были рассмотрены процессы нейтрализации слабых кислот, оснований, а также их солей, и построены графики зависимости рН раствора от фактора оттитрованности (кривые титрования), характеризующие эти процессы. Была написана программа для визуализации этих кривых и создан интерфейс, позволяющий пользователю выбирать то, что построить, вводить начальные параметры, удалять и сохранять данные.

