Лекция 9. Тотығу-тотықсыздану реакцияның бағытына әсер ететін жағдайлар. Титрметрлік талдаудағы тотығу-тотықсыздану реакциялары. Тотығу-тотықсыздану титрлеудегі индикаторлар. Перманганатометрия, йодометрия, дихроматометрия әдістерін орындауы.

**Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігі**

 Тотығу-тотықсыздану реакциялар – электрондар бір заттардан екіншісіне ауысуымен байланысты жүретін реакциялар. Сонда, электрондардың донорлары – тотықсыздандырғыштар, ал электрондарды қосып алатын бөлшектер – тотықтырғыштар болып табылады. Тотығу-тотықсыздану реакцияларында тотықсыздандырғыштар берген электрондар саны тотықтырғыштар қосып алған электрондар санына тең болу керек.

 Тотығу-тотықсыздану реакцияны жартылай тотығу және жартылай тотықсыздану реакцияларға бөлуге болады. Жартылай реакцияға қатысатын заттар тотығу-тотықсыздану жұбын құрайды. Тотығу-тотықсыздану жұбын Ox/Red түрінде белгілейді. Мысалы:

  

 Тотығу-тотықсыздану реакция тотықтырғыш пен тотықсыздандырғышты бір-бірінен бөлгенде де жүре алады, егер екі жүйені электрондар ауысалатын өткізгіш сымымен, ал ерітінділерді иондар ауысатын тұз ерітіндісінен жасалған көпіршемен жалғастырса. Бұндай екі жартылай тотығу-тотықсыздану жұптарынан тұратын жүйе гальваникалық элемент деп аталады, оны сызба нұсқа түрінде көрсетуге болады:



 Тотығу – тотықсыздану реакцияларында тотықсыздан­дырғыштар берген электрондар мен тотықтырғыштар қосып алған электрондардың саны тең болу керек.

Тотығу – тотықсыздану реакциясын жартылай тотығу және жартылай тотықсыздану реакцияларына бөлуге болады. Мысалы:

2 Fe 3+ + Sn 2+ ↔2 Fe 2+ + Sn4+

Бұл реакцияның жартылай тотығу реакциясы

Sn 2+ – 2е → Sn4+ , не Sn 2+ → Sn4+ + 2е

жартылай тотықсыздану реакциясы

Fe 3+ + е → Fe 2+ /\*2 2 Fe 3+ + 2е → 2 Fe 2+

Жартылай реакцияға кіретін заттар тотығу – тотықсыздану жұбын түзеді (Sn4+/ Sn 2+, Fe 3+/ Fe 2+ ). Бұл жұптың бір компоненті тотыққан түрі (Sn4+, Fe 3+ ), екінші компоненті тотықсызданған түрі (Sn 2+ , Fe 2+ ) болып табылады. Тотығу және тотықсыздану реакциялары қатар жүреді, Sn 2+ жоғалтқан электрондарды Fe 3+ қосып алады.

Егер реакцияға құрамында оттегі бар күрделі бөлшектер қатысса атомдардың санын теңестіру үшін жартылай реакцияға сутегі иондары, гидроксил иондары не судың молекулалары кіруі мүмкін. Мысалы,

Fe 2+ + MnO4- →Fe3+ +Mn 2+

Тотықтырғыш МnO4- реакцияның нәтижесінде оның тотықсызданған түрі Mn 2+ -ке айналады. МnO4- → Mn 2+ . Теңдіктің екі жағындағы атомдардың санын теңестіру үшін жартылай реакцияның оң жағына төрт су молекуласы жазылады, осыған байланысты теңдіктің сол жағына сегіз сутегі иондары жазылады:

МnO4- + 8Н+ → Mn 2+ + 4Н2О

Осы жүйенің тотығу – тотықсыздану жұбы МnO4-, 8Н+/Mn2+. Зарядтардың санын теңестіру үшін тепе теңдіктің сол жағына бес электрон қосылады:

МnO4- + 8Н+ +5е → Mn 2+ + 4Н2О

Екінші жартылай реакция

Fe 2+ -1e →Fe3+ не Fe 2+ →Fe3++ 1e

Қосып алатын электрондар мен берілетін электрондардың санын теңестіру үшін келесі реакция беске көбейтіледі:

5Fe 2+ -5e → 5 Fe3+

Қорытып жазғанда:

|  |  |
| --- | --- |
| МnO4- + 8Н+ +5е → Mn 2+ + 4Н2ОFe 2+ -1e →Fe3+ | 15 |
| МnO4- + 8Н+ +5 Fe 2+ → Mn2+ + 4Н2О + 5Fe3+ |  |

Сызба нұсқада екі жартылай элемент екі вертикалды сызықпен бөлінеді, ал тотығу-тотықсыздану жұбы – бір сызықпен. Вольтметр осындай гальваникалық элементтің электр қозғауыш күшін көрсетеді яғни потенциалдар айырымын

Э.Қ.К. = ЕOx – ERed

 Тепе-теңдік потенциалдың заттар табиғатына, олардың концентрацияларына және температураға тәуелділігі Нернст теңдігімен өрнектеледі:



 EOx/Red –тотығу-тотықсыздану жұбының реалды потенциалы, В

 EoOx/Red – жұптың стандартты тотығу-тотықсыздану потенциалы,В

 R – универсалды газ тұрақтысы (8,314 Дж/град.моль)

 F - Фарадей саны (96500 Кл)

 Т – температура, К

 n – тотығу-тотықсыздану жартылай реакциясына қатысқан электрондар саны

 а –активті концентрация.

 Тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыш активтіктері 1-ге тең болғандағы жартылай реакцияның тотығу-тотықсыздану потенциалы стандартты потенциал деп аталады

  сонда 

 Нернст теңдеуіндегі тұрақты шамалардың мәндерін қойып және натуралды логарифмді ондық логарифмге ауыстырсақ, онда 250 С үшін бұл теңдік келесі түрде жазылады



 Сұйытылған ерітінділер үшін активтіктердің орнына тепе-теңдік концентрацияларды қолдануға болады



 Электродтық потенциалды өлшеу үшін жұмысшы және салыстырмалы электродтар қажет. Салыстырмалы электродтарға потенциалдары белгілі жағдайларда тұрақты болатын электродтар жатады (сутекті, хлорид-күмісті, меркур-иодидты, каломельді).

***Тотығу-тотықсыздану реакциялардың бағытын анықтау***

Тотығу-тотықсыздану реакциялардың бағытын электр қозғауыш күшінен және тепе-теңдік константасынан анықтауға болады. Егер ЭҚК ˃0 болса, реакция тура бағытты жүреді, ал егер ЭҚК ˂0 – кері реакция жүреді.

Мысалы,

  

 

 Мыс ионы – тотықтырғыш, темір – тотықсыздандырғыш.

 Э.Қ.К. = EOx- ERed= 0.34 – (-0.44) = 0.78 B ˃0

 Тотығу-тотықсыздану реакциясында тепе-теңдік орналғанда екі жұптың потенциал шамалары теңеседі

 

  тепе-теңдік жағдайда

 Мұнда n – толық тотығу-тотықсыздану реакцияға қатысатын жалпы электрон саны.

 

 Электр қозғауыш күшінен тек реакцияның бағытын анықтауға болса, ал тепе-теңдік константаның шамасы тотығу-тотықсыздану реакцияның бағытын және тереңдігін көрсетеді:

 Кт-т0 ˃1 – реакция тура бағытта жүреді

 Кт-т0 ≥ 108 – реакция аяғына дейін жүреді

 Мысалы:



 Сондықтан реакция аяғына дейін оң жаққа қарай жүреді. 

**Тотығу-тотықсыздану потенциалға әртүрлі**

**жағдайлардың әсері**

1. Тотығу-тотықсыздану потенциалға тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш иондарының концентрациялары әсер етеді: Нернст теңдеуінен потенциал [Ox]/]Red] қатынасына тәуелді екенін көруге болады, сондықтан концентрациялардың қатынастарын өзгерту арқылы потенциалды өзгертуге болады. Мысалы:



2. Ерітіндінің иондық күшінің әсері.

Иондық күштің өзгеруі иондардың активтік коэффициентін өзгертеді. Сондықтан Нернст теңдеуіне стандарт потенциалы орнына формалды потенциал шамасы койылады. Мысалы:



Е01 – формалды потенциал, ол иондық күшкежәне бөгде электролиттер концентрацияларына тәуелді.

3.Потенциалға ерітіндінің рН әсері.

1) Көптеген сулы ерітінділерде өтетін тотығу-тотықсыздану реакцияларына сутек-иондары қатысады. Осындай жүйелердің потенциалдыры ерітіндінің рН-на тәуелді болады:



2) Ерітіндінің рН-нің өзгеруі жүйенің потенциалының өзгеруіне әкеледі, және рН мәніне сәйкес әртүрлі заттар түзілуіне себеп болады. Мысалы:

 рН˂˂7 

рН=7 

pH˃7 

Ерітіндінің рН-ның өзгеруі тотығу-тотықсыздану реакцияның бағытын да өзгерте алады.

3) Потенциалға жүйеде комплексті қосылыс түзілуінің әсері.

Тотығу-тотықсыздану жұбының компоненттері қосымша комплекстүзу реакциясына қатысуы потенциалға өте үлкен әсер етеді. Себебі, жүйеде комплекс түзетін заттың активтігі азаяды. Мысалы,

 

 Осы жүйеге KCN ерітіндісін қосқан кезде, күміс иондары цианидты комплекс түзеді:

  

 Осыдан бос күйдегі күміс иондарының концентрациясы азайғанын көруге болады. Осы шаманы Нернст теңдеуіне қойып, келесі тәуелділікті аламыз

 

 Егер [Ag(CN)2-] =[CN-] = 1 болса 

 

1. Алдында қарастырылған Ag+/Ag жұбына NaCl ерітіндісі қосылатын болса, онда

 

 Cол себептен күміс иондарының концентрациясы кемиді, және осы шаманы Нернст теңдеуіне қойсақ, потенциалдың өзгеретінің көруге болады:

 

**Тотығу-тотықсыздану титрлеуі әдістері.**

***Тотығу-тотықсыздану титрлеу әдісінің сипаттамасы.***

Титрлеудің тотығу-тотықсыздану әдісі тотығу-тотықсыздану реакцияларын пайдалануға негізделген. Тотығу-тотықсыздану әдісінде стандартты титрленген ерітінділер ретінде әртүрлі тотықтырғыштардың және тотықсыздандырғыштардың ерітінділері қолданылады. Белгілі он мыңдаған тотығу-тотықсыздану реакцияларының ішінде титримериялық әдісте тек жылдам, аяғына шейін, қосымша реакцияға қатыспай, белгілі стехиометриялық жолмен жүретін және құрамы белгілі қосылыстар түзетін реакциялар ғана пайдаланылады. Реакцияның толық жүрген-жүрмегенін тепе-теңдік константасының (Кт) мәнімен анықтауға болады. Сандық анализде пайдаланылатын реакциялар үшін Кт≥ 108 болу керек. Тотығу-тотықсыздану реакцияларының бағытын және олардың толық жүргенін анықтайтын мән Кт реакцияға қатысатын системалардың стационарлы тотығу-тотықсыздану потенциалдарының айырымына байланысты

 Кт = 10 (n⋅(E1 – E2) / 0,058

 Сондықтан реакцияны аяғына дейін жүргізу үшін потенциалдар айырымын арттыру керек. Ол үшін көп жағдайда тотығу-тотықсыздану потенциалдарына әсер ететін факторларды пайдалану қажет. Тотығу-тотықсыздану жұптарыңдағы жеке потенциалдардың мәні өзгерсе, кейде реакцияның бағыты да өзгеруі мүмкін. Мысалы:

1) титриметрялық анализде мысты иодометриялық әдіспен анықтайды:

 Cu2+ + 4J- → 2CuJ ↓ + J2

Бұл реакцияға катысатын Cu2+/ Cu+, J2/ 2J- жұптарының потенциал дары Е0(Cu2+/ Cu+) = +0,15 В, Е0(J2/ 2J- ) = +0,54В. Потенциалдардың мәніне қарағанда реакция кері бағытта жүруі керек. Бірақ CuJ ↓ -тың аз ерігіштігіне байланысты Cu+ ионының концентрациясы өте көп төмендейді:

 Е= Е0 + 0,058ℓg [Cu2+] / [Cu+] (1)

ЕКCuJ = [Cu+] ⋅ [J-] = 1,1⋅10-12, ЕК теңдігінен [Cu+] = ЕКCuJ/ [J-].

 Е= Е0 + 0,058ℓg [Cu2+] - 0,058ℓg ЕКCuJ/ [J-] = Е0-0,058ℓg ЕКCuJ + 0,058ℓg [Cu2+] ⋅ [J-] = Е01 + 0,058ℓg [Cu2+] ⋅ [J-]

 Е01= Е0-0,058ℓg ЕКCuJ = 0,15-0,058 ℓg10-12= 0,15+0,70=0,85 В.

Е(Cu2+/ Cu+) = 0,85 В, бұл шама Е(J2/2J- ) = +0,54В –тан көп болғандықтан реакция (1) теңдігі бойынша жүреді.

1. аммиактік ортада Со (II) мөлшерін K3[Fe(CN)6] ерітіндісімен титрлеп анықтауға болады. Со3+/Со2+ системасының потенциалы Е0 (Со3+/Со2+) =1,81 В. Бұл потенциалдың мәні оттегінің потенциалынан Е0 (О2/Н2О) =1,23 В артық болғандықтан Со3+ судағы ерітіндіде өте тұрақсыз.

4Со3+ + 2Н2О → О2 + 4Н+ + 2Со2+ теңдігі бойынша суды тотықтырады. Ал аммиакты ерітіндіде кобальт иондары комплекс түзеді де [Со(NН3)6]3+, [Со(NН3)6]2+, бұл комплекстік қосылыстардың тұрқтылығында өте көп айырмашылық болғандықтан системаның потенциалы көп мәнге азаяды:

Е([Со(NН3)6]3+/ [Со(NН3)6]2+)=1,81 + 0,058 ℓg α ох / α red + 0,058ℓg Сох /Сred

Е01= 1,81 + 0,058 ℓg β[Со(NН3)6]2+ / β[Со(NН3)6]3+=1,81+ 0,058 ℓg 104/ 1035 =1,81 + 0,058(-31) =1,81-1,80=0,01В.

Е([Fe(CN)6]3- / [Fe(CN)6]4-) = 0,36В

Со(NН3)6]3+/ Со(NН3)62+ жұбының потенциалы [Fe(CN)6]3- / [Fe(CN)6]4- жұбының потенциалынан аз болғандықтан титрлегенде мынандай реакция жүреді: Со(NН3)62+ + Fe(CN)63- ↔ Со(NН3)6]3+ + Fe(CN)64-.

Көптеген тотығу-тотықсыздану реакциялары баяу жүреді, олардың жылдамдығы титриметрияға қажетті жылдамдыққа сәйкес келмейді. Мұндай жағдайда реакцияны жылдамдату амалдарын жасау керек:

1. Қыздыру. Мысалы, сурьма (III) бромат-ионмен тұз қышқылы ортасында бөлме температурасында өте баяу тотығады. Егер температураны 70-80˚С –қа дейін көтерсе реакцияның жылдамдығы жеткілікті мөлшерге дейін артады. Осыған байланысты сурьманы броматометриялық әдіспен анықтауға болады: 3Sb (III) + BrO- 3 + 6H+ = 3 Sb (V) + Br- + 3H2O
2. Ерітіндінің қышқылдығын өзгерту. Мысалы, перманганатометрия, хроматометрия әдістері МnO4- пен Cr2O72- иондарының қышқылдық ортадағы тотықтырғыш әсеріне негізделген:

 МnO4- +5e + 8Н+  = Мn2+ + 4H2O ; Cr2O72- +6e + 14Н+  = 2Cr2+ + 7H2O

1. Катализаторлар пайдалану. Мысалы, церийді екі зарядталған темірдің стандартты ерітіндісімен титрлеу үшін Се3+ иондарын K2S2O8 ерітіндісімен катализатор ретінде Ag+, не Со2+ иондарын пайдаланып Се (IV) –ке дейін тотықтырады. Персульфат күміс (I) ионын күміс (II) –ге дейін тотықтырады. Күміс (II) церий (III) ионын церий (IV) –ке дейін тотықтырады, пайда болған күміс (I) тағы персульфатпен тотығады да, цикл қайталанады:

 S2O8-

Ag+ Ag2+

 Ag2+ + Се3+ Се4+ + Ag+

Артық қалған персульфатты ерітіндіні қайнатып бұзады:

 2 S2O8- + 2H2O → 2 SO42- + О2 + 4Н+

Содан кейін: Се (IV) + Fe2+ → Се3+ + Fe3+

 Кей жағдайда катализатор реакцияның нәтижесінде пайда болады (автокатализ). Алғашқыда: 5 C2O42- + 2 МnO4- + 16Н+  = 2Мn2+ + 4H2O + 10СО2

реакциясы өте баяу жүреді. Системада Мn2+ ионының белгілі мөлшері пайда болғанда реакцияның жылдамдығы артады, себебі Мn2+ ионы МnO4- -пен әрекеттесіп аралық Мn3+ және МnO2+ иондарын түзеді, ал бұл иондар оксалат анионын тотықтырады.

 Мn2+  + МnO4- → МnO2+ + МnO3-

 Мn2+  + МnO3- → МnO2+ + МnO2-

 МnO2- +4Н+ → Мn3+  + 2H2O

Пайда болған аралық бөлшектер оксалат анионымен әрекеттесіп:

МnO2+ + Cr2O42-  → Мn2+  + СО2  ; Мn3+  + Cr2O42-  → Мn2+  + СО2

реакцияны жылдамдатады.

 Реакция нәтижесінде пайда болатын химиялық активті, косымша реакцияларға қатыса алатын, аралық қосылыстар анализді күрделендіреді. Мысал ретінде темірді перманганатометриялық жолмен анықтауды қарастыруға болады. 5 Fe2+ + МnO4- + 8Н+  → 5Fe3+ + Мn2+  + 4H2O .

Бұл реакцияны тұз қышқылы қатысында жүргізгенде пермаганаттың шығыны күкірт қышқылды ортада жүргізгеннен көп болады. Оның себебі перманганаттың бір белгілі хлор-ионын тотықтыруға жұмсалады:

2MnO4- + 10Cl- +16H+ → 2Мn2+ +5Cl2 + 8H2O

Ерітіндіде темір (II) болмағанда бұл реакция жүрмейді. Өз бетімен жеке жүрмейтін, бірақ басқа бір реакция жүргенде сонымен қоса жүретін реакцияны Н.А. Шилов индуцирленген, не қатарласқан реакция деп атады. Темір (II) мен перманганат әрекеттескенде марганецтің тұрақсыз аралық тотығу дәрежесі бар иондары пайда болады: Mn(VI), Mn(IV), Mn(III). Бұл химиялық активті бөлшектер темір (II) иондарымен қатар хлор-иондарымен де бос хлор (CI) түзіп әрекеттеседі. Пайда болған (CI) газ түрінде ерітіндіден ұшып кетеді, сондықтан тұз қышқылды ортада реакцияға перманганаттың артық мөлшері жұмсалады. Ерітіндіде Mn (III) –пен тұрақты комлекс түзетін сульфат-, фосфат-иондары жүрсе, Mn(III)/Mn(II) жұбының потенциалы Mn(III) пен хлор-иондарының арасында реация жүрмейтін мәнге дейін кемиді, бірақ бұл мәнFe(2)- ні Fe(3)-ке дейін тотықтыруға жеткілікті. Индуцирленген реакция Mn(2) иондары көп мөлшерде жүрсе де басылады. Сондықтан Fe(2) иондарын фосфор қышқыл, күкірт қышқыл, марганец сульфаты қоспаларының қатысында перманганатпен титрлесе хлор-ионының қатарласып тотығу реакциясы жүрмейді және титрлеу дұрыс нәтиже береді.

 Қазіргі уақыттан 50-ден артық тотығу-тотықсыздану әдістері белгілі. Көбінесе әдіс пайдаланылатын тотықтырғыштың атымен аталады. Мысалы, перманганатометрия-титрант KMnO4 ерітіндісі, дихроматометрия-титрант K2Cr2O7 ерітіндісі, иодометрия- титрант I2 мен Na2S2O3 ертінділері, броматометрия-титрант KBrO3 ерітіндісі, цериметрия-титрант Ce(SO4)2 ерітіндісі т.б.

 Tотығу-тотықсыздану титрлеуін тікелей, кері, орынбасу әдістерімен жүргізуге болады.

***Тотығу-тотықсыздану әдісіндегі титрлеу қисықтары.***

Tотығу-тотықсыздану титрлеу қисығын Е-V кординатында құрады, себебі тотығу-тотықсыздану жүйесінің потенциалы Нернст теңдігі бойынша концентрациялардың қатынасының логарифміне тәуелді. Титрлеу қисығын Е-V координатында құру қисықтың эквивалентті бөліміне сәйкес потенциал аралығын табуға мүмкіншілік береді, осыған сәйкес қажетті индкаторды таңдап алуды жеңілдетеді.

 Титрленгенде титрант пен анықтайтын заттың тотығу-тотықсыздану жұбына сәйкес потенциалдары өзгереді:

 E=E0+0.058/n\*lg/

 Мысалы, 25,00 мл 0,100N FeSO4 ерітіндісін 0.100N Ce(SO4)2 ертіндісімен титрлеуін қарастырайық. Тотығу-тотықсыздану титрлеуінде титрлеу қисығының алғашқы нүктесін есептемейді, оның себебі ерітіндіде анықтайтын заттың бірақ түрі жүреді (Fe2+), ал екінші түрінің концентрациясы өте аз және белгісіз. Сондықтан потенциалды титрантты құйғаннан кейін ғана есептей бастайды.

 Титрлегенде жүретін реакция: Fe2++Ce4+ → Fe3++Ce3+. Эквивалентті нүктеге дейін системаның потенциалы титрлейтін заттың жұбының Fe3+/ Fe2+ потенциалымен анықталады: E=E0+0.058/n\*lg/

Ерітіндіге титранттың 1,00 мл құйсақ нәтижесінде (нормальдықтары тең болғандықтан) сонша мл Fe3+ пайда болады:

 = VСе4+ ⋅ NСе4+ =1,00 мл ⋅ 0,100N;

 =NҒе2+⋅VҒе2+-NСе4+⋅VСе4+=25,00⋅0,100-1,00⋅0,100=24,00⋅0,100; /=1,0/24,0; Е= 0,77+0,058⋅lg1,0/24,0=0,69В.

Титрлеу нәтижесі кестеде келтірілген.

 Эквивалентті нүктеде системаның потенциалы ерітіндіде жүрген екі тотығу-тотықсыздану жұбының потенциалымен анықталады: Fe3+/ Fe2+ және Се4+/Се3+. Сондықтан бұл потенциал екі жұптың потенциалдарының қосындысына сәйкес болады:

 ЕҒе3+/Ғе2++ЕСе4+/Се3+ =Е0Ғе3+/Ғе2++0,058 lg⋅/+Е0Се4+/Се3++0,058 lg⋅/= Е0Ғе3+/Ғе2++ Е0Се4+/Се3++0,058lg ⋅/⋅/.

Титрлеудің кез-келген нүктесінде =, ал эквивалентті нүктеде =. Осыдан: /\*/=1,2Е= Е0Ғе3+/Ғе2++ Е0Се4+/Се3+, себебі lg1=0

 Е= Е0Ғе3+/Ғе2++ Е0Се4+/Се3+/2=0,77+1,44/2=1,105В.

 Күрделі тотығу-тотықсыздану жүйесін алсақ, мысалы:

 5Ғе2++МnО-4+8Н+5Ғе3++Мn2++4Н2О

 ЕҒе3+/Ғе2+= Е0+0,058lg/

 EMnO/Mn2+=E0+0.058/5lg\*8/=E0-0.058/5⋅8pH+0.058/5⋅lg/= E01+0.058/5⋅lg/;

 E01= E0-0.058/5⋅8pH.

 Екінші теңдікте бір электронға келтірсек:

 5EMnO/Mn2+=5Е+0,058 lg/

 6Е= Е0Ғе3+/Ғе2++5Е+0,058 lg\*/\*/

 6Е= Е0Ғе3+/Ғе2++5Е, Е= Е0Ғе3+/Ғе2++5Е/6,

не жалпы түрінде Е=n1\*E+n2\*E/n1+n2

 Эквивалентті нүктеден кейін ерітіндіде титранттың тотығу-тотықсыздану жұбы пайда болады Се4+/Се3+, системаның потенциалы осы жұптың потенциалымен анықталады:

 Е =Е0+0,058 lg\*/

Бұл жұптың тотықсызданған түрінің концентрациясы өзгермей, ал тотыққан түрінің концентрациясы титранттың көлемі артқан сайын өседі. Ерітіндіге титранттың 26,0 мл құйдық дейік:  =25,00 мл\*0,100;

= NСе4+\* VСе4+- NҒе2+\*VҒе2+=26,00\*0,10-25,00\*0,10=1,00\*0,100

Табылған мәндерді теңдікке қойсақ:

 Е =1,44+0,058 lg1,00\*0,100/25,00\*0,100 =1,44+0,058 lg1,00/25,00=1,36 В.

 Тотығу-тотықсыздану титрлеу қисығының бір ерекшелігі эквивалентті бөлім ерітіндінің сұйытылуына байланысты емес, себебі концентрациялардың қатынасын алғандықтан бұл көлемдер қысқарып кетеді.

Е0Ғе3+/Ғе2+=0,77В, Е0Се4+/Се3+=1,44В.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Титранттың көлемі V мл | / | / | Е,В |
| 1,00 | 4\*10-2 | --- | 0,69 |
| 20,00 | 4\*00 | --- | 0,80 |
| 24,00 | 2,4\*10 | --- | 0,85 |
| 24,90 | 2,49\*102 | --- | 0,91 |
| 24,99 | 2,50\*103 | --- | 0,97 |
| 25,00 | --- | --- | 1,10 |
| 25,01 | --- | 4,0\*10-4 | 1,24 |
| 25,10 | --- | 4,0\*10-3 | 1,30 |
| 26,00 | --- | 3,84\*10-2 | 1,36 |
| 30,00 | --- | 1066\*101 | 1,41 |

Суретте келтірілген титрлеу қисығы индикаторды дұрыс таңдап алуға мүмкіндік береді. Кестемен суреттен қисықтың эквивалентті бөлімі 0,97В-1,24В аралығында жатқанын көруге болады, сондықтан индикатор ретінде фенилантронил және 2,3-дифениламин-карбон қышқылдарын алуға болады, ал дифениламинді пайдалануға болмайды.

 25,00 мл 0,100 NFeSO4 ерітіндісін 0.100NCe(SO4)2 ерітіндісімен титрлеу қисығы.

 Кей жағдайда комплекстүзетін реактивті пайдаланып титрлеу қисығының эквивалентті бөлімін қажетті жаққа ығыстыруға болады. Мысалы Ғе2+ерітіндісін Cr2Oерітіндісімен титрлегенде дифениламинді индикатор ретінде пайдалануға болмайды, себебі дифениламин өзінің түсін эквивалентті бөлімге (0,95-1,30В) кірмейтін потенциалды өзгертеді. Егер ерітіндіге Ғе3+ ионымен тұрақты комплекс беретін фосфор қышқылын қосса (H3)Fe3+/Fe2+ жұбының потенциалы 0,53В-қа дейін азаяды. Осыған сәйкес титрлеу қисығының эквивалентті бөлімі кеңейеді де (0,68-1,33В аралығына дейін), дифениламиннің түсін өзгерту потенциалы қисықтың эквивалентті бөліміне кіреді. Сон-дықтан Ғе2+-ті бихроматпен фосфор қышқылы қатысында титрлесе индикатор ретінде дифениламин алынады.

***Жиі қолданылатын тотығу-тотықсыздану титрлеу әдістері.***

1.*Перманганатометриялық титрлеу.* Перманганатометрия әдісі тотықсыздандырғыштарды перманганатпен көбінесе қышқыл ортада тотықтыру реакцияларына негізделген:

MnO4- + 8H+ → Mn2+ + 4H2O

fэкв =1/5; Е0(MnO4- / Mn2+) = +1.51B

KMnO4 стандарт ерітіндісін тұздың нақты мөлшерін алып дайындауға болмайды (MnO2) бар. 7-10 күнге қараңғы жерге қойылады, MnO2 тұнба түрінде бөліп алып, KMnO4 натрий оксолаты ерітіндісімен титрленіп стандартталады:

2MnO4- + 5H2C2O4 + 6H+ → 2Mn2+ + 10CO2 + 8H2O

fэкв (H2C2O4·2H2O)= ½

Қатарласу реакциясын болдырмау үшін анализдейтін ерітіндіге Циммерман-Рейнгардтың қоспасын қосады. Оның құрамында: Mn(II) сульфатының ерітіндісі, H3PO4 және H2SO4 қышқылдары бар.

2. *Бихроматометриялық титрлеу.*

Қышқылдық ортада бихромат-иондарымен тотықсыздандырғыштарды тотықтыру реакцияларына негізделген.

Cr2O72- + 14H+ → 2Cr3+ + 7H2O

fэкв (Cr2O72) = 1/6; Е0(Cr2O72- /2Cr3+) = 1,33В.

K2Cr2O7 стандартты ерітіндісі нақты өлшем мөлшерінен дайындалады. Fe(II) иондарын анықтауда жиі қолданылады. Алдын ала Fe(III) –ті Fe(II) иондарына дейін алдында айтылға. әдістермен тотықсыздандырады. Бұл әдісте тотығу-тотықсыздану индикаторлары дифениламин, фенантролин қышқылы қолданылады. K2Cr2O7 реактивінің бір кемшілігі э.н. анықтауды қиындататын жасыл түске боялған Cr3+ түзілуі.

3. *Иодометриялық титрлеу*. Бұл әдіс J2-нің J--иондарына дейін тотықсыздану немесе J--иондарының J2-қа дейін тотығу реакцияларына негізделген.

J2 + 2e ↔ 2J-

f(J2)=1/2

2J- → J2

f(J-) = 1

E0 J2/2J- = +0.54B

***Тотығу-тотықсыздану титрлеуіндегі индикаторлық қателер.***

 Тотығу-тотықсыздану титрлеуіндегі индикаторлы қателер титрленудің соңғы нүктесі (т.с.н.) мен эквивалентті нүктенің (э.н.) сәйкес келмеуіне байланысты. Титрлеудің соңғы нүктесіндегі потенциал тотығу-тотықсыздану индикаторының потенциалына тең деп алынады. Индикаторлы қатені есептеу үшін реакцияласатын тотығу-тотықсыздану системаларының стандартты потенциалдарын, эквивалентті нүктедегі потенциалды (ЕЭ.Н)

және тотығу-тотықсыздану индикаторының түсін өзгерту аралығына сәйкес потенциалдарды (E) бөлу керек. Реакцияласатын системалардың потенциалдарын пайдаланып ЕЭ.Н мәнін есептейді. Индикатордың потенциалын Eанықтамалық таблицалардан табады. ЕЭ.Н мен Eмәндерін салыстырып қатенің таңбасын және т.с.н. есептеуге қажетті тотығу-тотықсыздану жұбын анықтайды. Содан кейін заттың тотыққан және тотықсызданған түрінің қоспасын 100 0/0 деп алып, артық титрленген, не титрленбей қалған заттың процентік мөлшерін табады. Индикаторлық қате 0,1-0,20/0-тен аспаса, не  қатынасы 103-не тең, не одан үлкен болса, индикатор дұрыс таңдап алынған.

***Кейбір жиі пайдаланылатын тотығу-тотықсыздану индикаторлары***

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Индикатор  | Бояуы  | Стандартты потенциал Е0, В  | Жағдайы  |
| Тотыққан түрі | Тотықсыздан-ған түрі |
| Темірдің 5-нитро-1,10-фенантролинаты | Көк | қызыл | +1,25 | IM H2SO4 |
| 2,3-дифениламино-карбон қышқылы | күлгін | түссіз | +1,12 | 7-10M H2SO4 |
| Фенилантронил қышқылы | қызыл | түссіз | +1,08 | IM H2SO4 |
| Дифениламин  | Көк | түссіз | +0,76 | IM H2SO4 |
| Метиленді көк | Көк | түссіз | +0,53 | IM қышқыл |

 Мысалы, FeSO4 ерітіндісін K2Cr2O7 ерітіндісімен дифениламин (ДФА) индикаторы қатысында титрлеудің индикаторлық қатесін табайық:1) ерітіндіге Н3РО4 қосылмаған 2) ерітіндіге Н3РО4 қосылған.

 Титрлеудің жартылай реакциялары: Ғе3++Ғе2+, Е0Ғе3+/Ғе2+=0,77В, n=1

 Cr2O+14Н++62 Cr3++7Н2О, E0CrO/Cr=1.33B, n=6

 E0ДФА=0,76В, түсінің ауысу аралығы (0,73+0,79)В.

 1. Н3РО4 қоспай титрлегенде: ЕЭ.Н.=0,77+1,33\*6/1+6=1,25В

Қатенің табысы «-»ЕЭ.Н.> E0ДФА,1,25>0,76В.Ғе2+ аяғына дейін титрленбей, яғни э.н.-ге дейін индикатор өзінің түсін өзгертеді. Т.с.н.-не сәйкес / қатынасын табамыз:

 ЕТ.С.Н. = E0ДФА =0,79В = Е0Ғе3+/Ғе2++0,058 lg \*/=0,77+0,058 lg \*/,

бұдан lg \*/=0,79-0,77/0,058=0,3; /=100,3=2

Сондықтан =2; +=100%, енді пропорция құрып қатені табамыз:

 +------100%

 ----х%

 х= \*100/+=\*100/2+=100/3=33%

 2. Н3РО4 қосып титрлегенде: ЕҒе3+/Ғе2+=0,53В; ЕЭ.Н.=0,53+6\*1,33/7=0,93В.

Қатенің табысы «-»ЕЭ.Н.> E0ДФА, 0,93В>0,76В.

 ЕТ.С.Н. = E0ДФА =0,79=0,53+0,058 lg \*/;

lg \*/=0,79-0,53/0,058=4,4; /=104,4; =104,4\* 

 +------100%

 ----х%

х= \*100/+=\*100/+\*104,4=100/1+104,4=0,004%