

Аналитикалық химия. 2 б.

Сандық талдаудың физика-химиялық әдістері.

Дәрістер №5-6.

1. Физика-химиялық талдау (ФХТ) әдістерінің жіктелуі. Потенциометрлеу. Электродтар, олардың жіктелуі: индикаторлы, салыстырмалы. Тура потенциометрия.
2. Мембранды электродтар, олардың түрлері. Ерітінді рН-ын өлшеуге арналған электродтар: қалыпты сутектік, хингидронды, шыны электродтары.
3. Жанама потенциометрия. Потенциометрлік титрлеу нәтижелерін өңдеу, есептеу және келтіру. Әдістің практикалық қолданылуы.

Электрхимиялық әдістердің өлшенетін параметрлер бойынша жіктелуі

<i>Өлшенетін параметрлер</i>	<i>Өлшеу жағдайлары</i>	<i>Әдіс</i>
Потенциал, E , В	$I = 0$	Потенциометрлеу
Ток, I , мкА	$I = f(E_{\text{бер.}})$	Вольтамперометрлеу
Электр мөлшері, Q , Кл	$I = \text{const}$ не $E = \text{const}$	Кулонометрлеу
Меншікті электрөткізгіштік, σ , См.см ⁻¹	I (1000 Гц)	Кондуктометрлеу
Масса, m , г	$I = \text{const}$ не $E = \text{const}$	Электрgravиметрлеу

Потенциометрлік өлшеулерге арналған құрал-жабдықтар



“Эконикс Эксперт” (Ресей)
аспабының жалпы көрінісі



Кремнийлі
микрочип

IQ Scientific Instruments, АҚШ
фирмасының рН-метрі

Потенциометрлеу

Егер сыртқы тізбек үшін $R \rightarrow \infty$ болса, онда $\underline{I} \rightarrow \underline{0}$, $|I_K| = |I_a|$

ЭХҮ \rightarrow ГЭ

$$E_{ГЭ} = E_K - E_a \rightarrow E_{ИЭ} - E_{СЭ} \text{ (const)} \rightarrow \underline{E_{ИЭ}} = \underline{f(C)}$$

ЭХҮ \rightarrow ЭҮ

Вольтамперметрлеу

(=) $R_{еріт.} \rightarrow 0$, $R_{СЭ} \rightarrow 0$, $I_{сырт.тізбек} \neq 0$, $|I_K| \neq |I_a|$,

$\underline{I_{ИЭ}} = \underline{f(E)}$

Кондуктометрлеу

(\approx) (1000 Гц) $R_1, R_2 \rightarrow 0$, $\underline{R_{еріт.}} = \underline{f(C)}$

Электрхимиялық әдістердің жіктелуі

орындау тәсілі бойынша

Тура

$$I(E, R, Q) = f(C)$$

Жанама

$$I(E, R, Q) = f(V_{\text{титрант}})$$

E_1 (ИЭ)

Талданатын ерітінді

E_2 (СЭ)

Индикаторлы электрод

Оған қойылатын талаптар

Салыстыру электроды

Оған қойылатын талаптар

Салыстыру электродтары

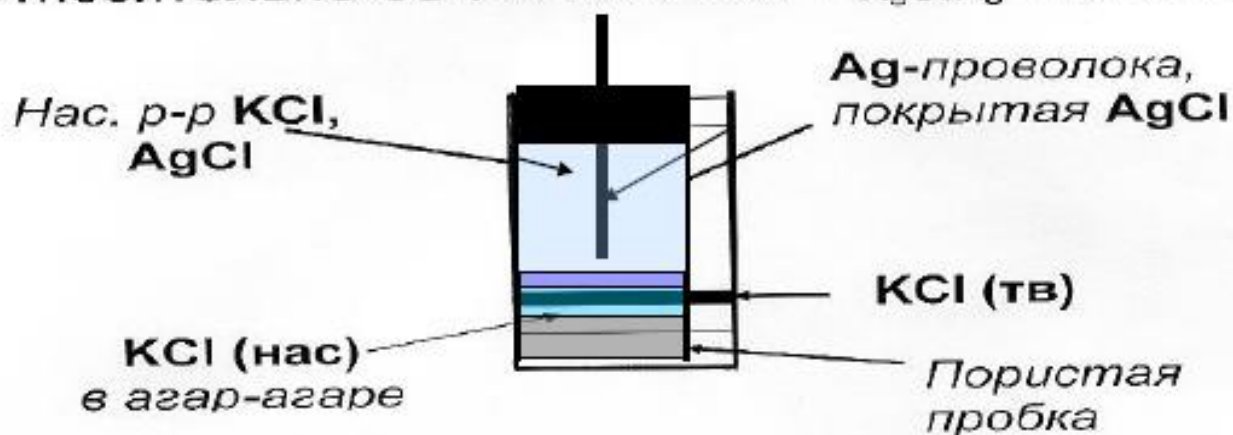
Хлоридкүмісті электрод



$$E = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

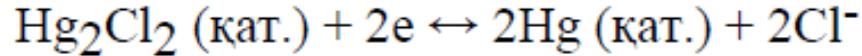
$$E^0_{\text{AgCl/Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg K^s_{\text{AgCl}}$$

Относительно СВЭ в нас. КСl $E_{\text{AgCl/Ag}} = 0,222 \text{ В}$



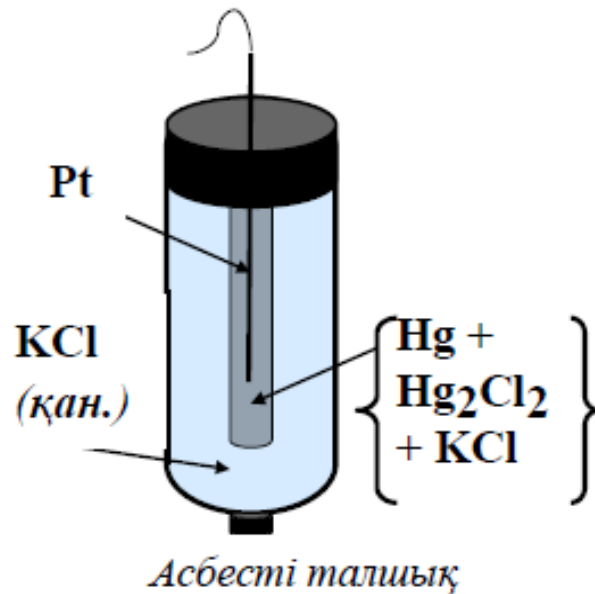
Салыстыру электродтары

Каломельді электрод



$$E = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + (0,059/2) \lg K^s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})$$

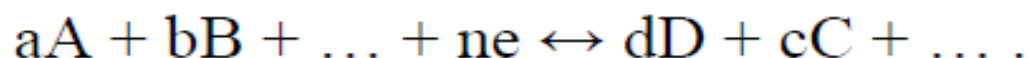


<u>C_{KCl}</u> , М	<u>E</u> (ССЭ), В
0,1	+ 0,334
1,0	+ 0,280
Қан.	+ 0,242

Потенциометрлік талдау әдісі

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}$$

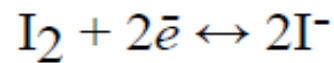
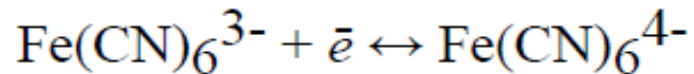
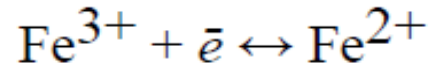
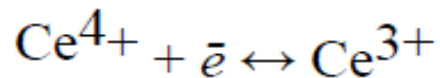
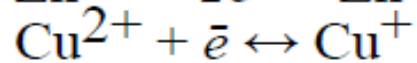
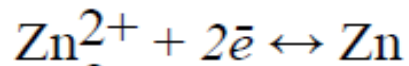
$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059 \lg \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}} \quad (25^0\text{C})$$



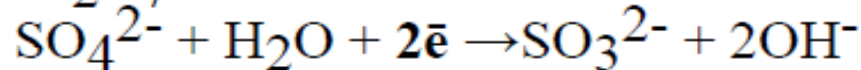
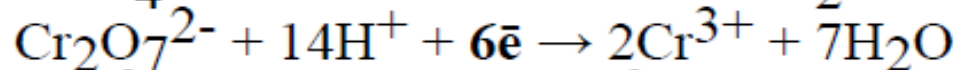
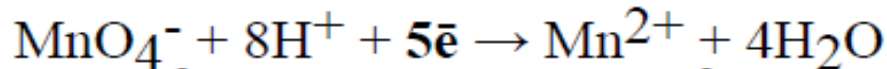
$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln(\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b \dots / \alpha_C^c \cdot \alpha_D^d \dots)$$

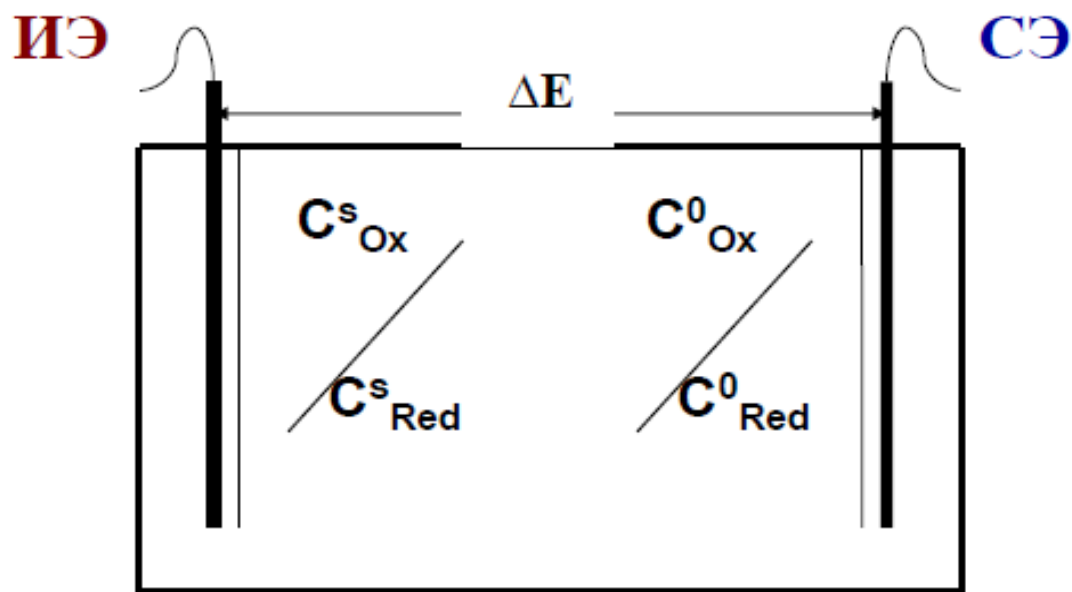
Нернст жүйесін анықтау

Қайтымды жүйелер мысалдары



Қайтымсыз жүйелер мысалдары





Егер $I_{\text{сырт. тізбек}} = 0$ болса, онда

$$C^s_{Ox}/C^s_{Red} \approx C^0_{Ox}/C^0_{Red} \quad \rightarrow \quad E_{\text{ИЭ}} = E_{\text{еріт.}}$$

Металдық электродтар

Белсенді (Ag, Hg, Zn, Cd, Cu) – I, II және III текті

I текті металдық электродтар

Ag-электроды:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \alpha_{\text{Ag}^+}$$

$$E = f(\alpha_{\text{Ag}^+})$$

Белсенді металдық электродтар

II текті □ □ □ □ □

$$\text{AgCl (қатты)} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$$
$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln K^s_{\text{AgCl}} / a_{\text{Cl}^-} = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

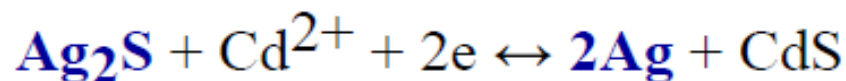
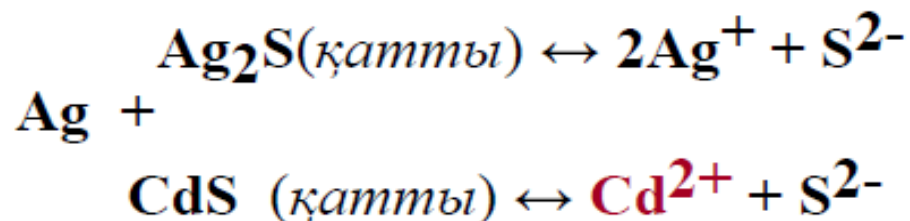
$$E = f(a_{\text{Cl}^-})$$

$$E = E^0_{\text{AgX}/\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{X}}; \quad \text{X} - \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}$$

Сурмелі-тотықты электрод:

$$E = E^0_{\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{H}^+/\text{Sb}} + 0,059 \lg a(\text{H}^+)$$

Белсенді металдық электродтар III текті



$$E = \text{const} + (RT/nF)\ln[\text{Cd}^{2+}]; [\text{S}^{2-}] = K^s_{\text{CdS}} / [\text{Cd}^{2+}]$$

$$E_{\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^0} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \sqrt{K_{\text{s Ag}_2\text{S}}/[\text{S}^{2-}]}$$

$$[\text{S}^{2-}] = K_{\text{s CdS}} / [\text{Cd}^{2+}]$$

$$E^0 + 0,059 \lg \sqrt{(K_{\text{s Ag}_2\text{S}}/K_{\text{s CdS}})[\text{Cd}^{2+}]} =$$

$$E^0 + \underline{0,059/2 \lg (K_{\text{s Ag}_2\text{S}}/K_{\text{s CdS}})[\text{Cd}^{2+}]}$$

$$E = \text{const} + 0,059 \lg [\text{Cd}^{2+}]$$

Инертті металдық электродтар – Pt, Ir, Au

Салыстыру электродтары

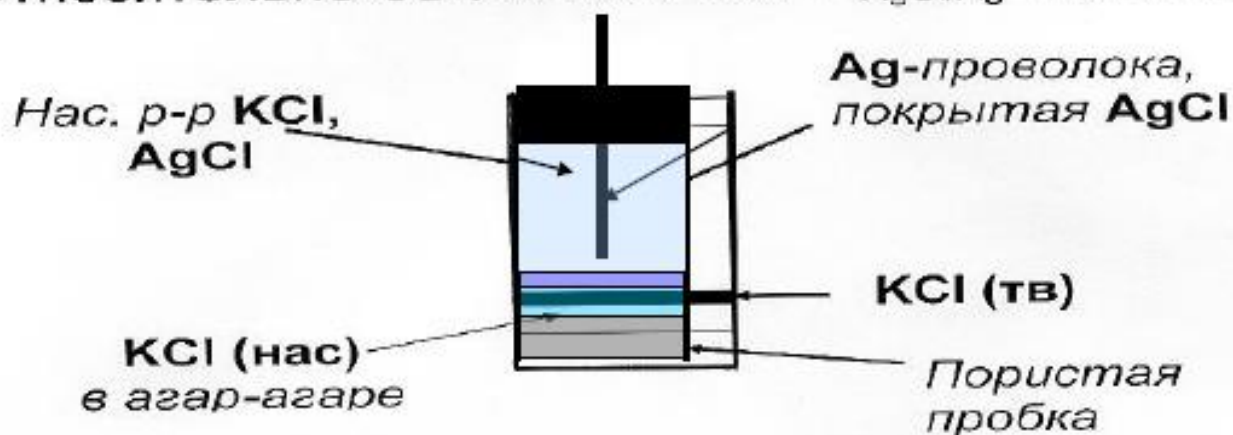
Хлоридкүмісті электрод



$$E = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

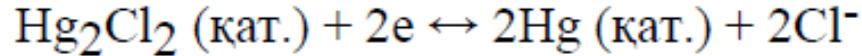
$$E^0_{\text{AgCl/Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg K^s_{\text{AgCl}}$$

Относительно СВЭ в нас. КСl $E_{\text{AgCl/Ag}} = 0,222 \text{ В}$



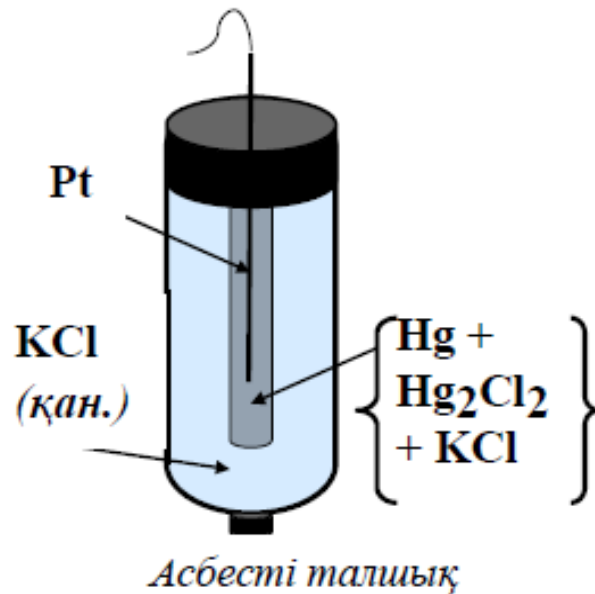
Салыстыру электродтары

Каломельді электрод



$$E = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + (0,059/2) \lg K^s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})$$



<u>C_{KCl}</u> , М	<u>E</u> (ССЭ), В
0,1	+ 0,334
1,0	+ 0,280
Қан.	+ 0,242

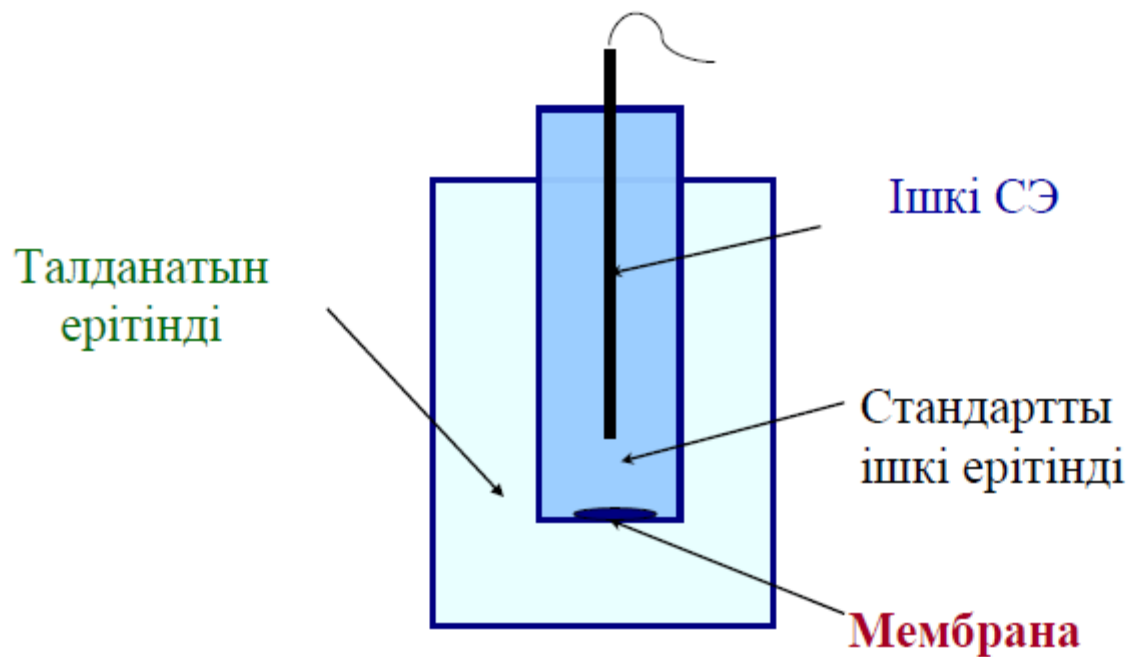
Ионселективті (мембранды) электродтар

ИСЭ анықтамасы

ИСЭ иондарды тасымалдау механизмі бойынша жұмыс істейді, яғни олар иондық өткізгіштікке ие

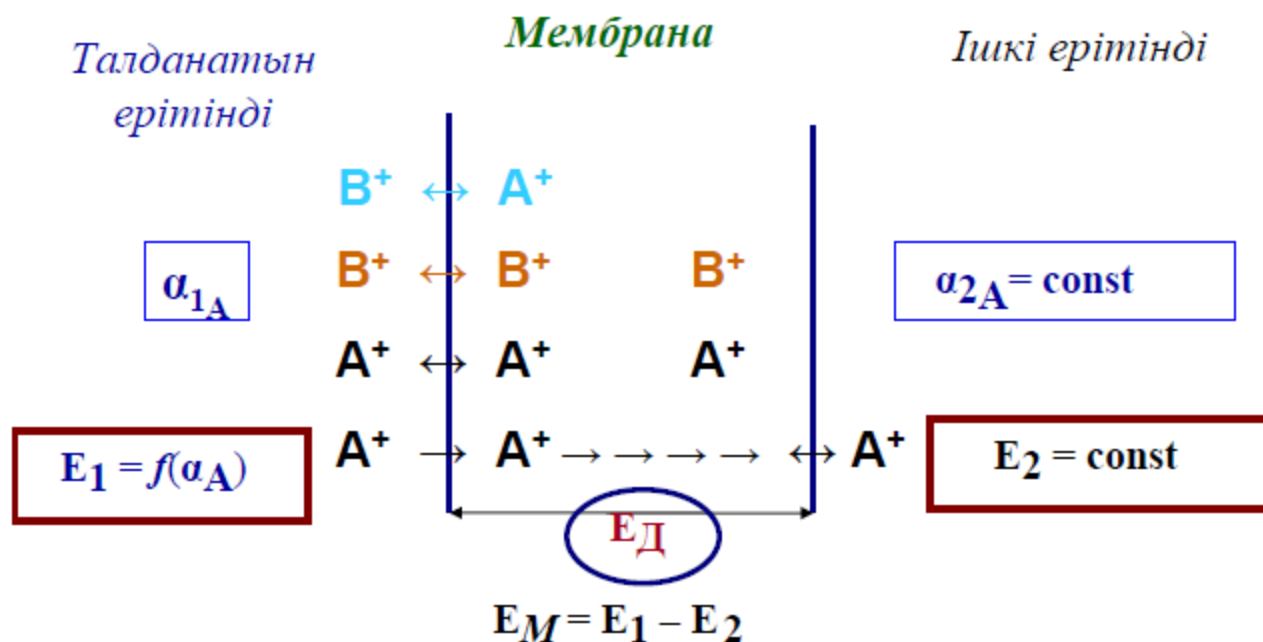
Жартылай өтімділікке ие мембрананың сипаттамалары

ИСЭ -тың сызбанұсқалық бейнесі



Мембраналар түрлері, оларға қойылатын талаптар

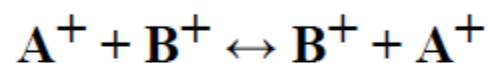
ИСЭ қызметінің жалпы заңдылықтары



$$E = \text{const} + \frac{RT}{z_A F} \ln \frac{a_A}{\bar{a}_A}$$

z_A – ионның зарядты саны, ол оның зарядының шамасы мен таңбасы бойынша анықталады. ($Z_{F^-} = -1$; $Z_{Ca^{2+}} = +2$)

Ионалмасу үдерісі



Алмасу константасы

$$K_{\text{A-B}} = \bar{a}_{\text{B}} \cdot a_{\text{A}} / a_{\text{B}} \cdot \bar{a}_{\text{A}}$$

Егер $\bar{a}_{\text{B}} + \bar{a}_{\text{A}} = a \rightarrow \text{const}$ (мембрананың алмасу сыйымдылығы),

$$K_{\text{A-B}} = a_{\text{A}}(a - \bar{a}_{\text{A}}) / \bar{a}_{\text{A}}a_{\text{B}}$$

$$a_{\text{A}}/\bar{a}_{\text{A}} = (a_{\text{A}} + K_{\text{A-B}} \cdot a_{\text{B}})/a \rightarrow$$

$$E = \text{const} + RT/z_{\text{A}}F \cdot \ln(a_{\text{A}} + K_{\text{A-B}} \cdot a_{\text{B}})$$

$$(RT/F \ln a = \text{const} \rightarrow E^0)$$

ИСЭ сипаттамалары

- *Электродты функция (ЭФ)*
- *ЭФ құлдылығы (S) ($RT/z_A F = 59,16/z_A мВ$)*
- *Талғамдылық коэффициенті (ТК)*
- *Жауап беру уақыты*
- *Температуралық функция*
- *Өмір сүру уақыты*

ИСЭ — индикаторлы электродтар

Сутектік функциясы бар индикаторлы электродтар

Шынылы электрод (рН-сезімталды)

$$E_{ш} = E^{01} + 0,059 \lg(a_{H^{+}(ep.)} + K_{M,H} \cdot a_{M^{+}(ep.)})$$

$$E_{ш} = const + 0,059 \lg a_{H^{+}} = const - 0,059 pH \quad (pH=0-12)$$

$$E_{ш} = E^{011} + 0,059 \lg a_{M^{+}(ep.)} = E^{011} - 0,059 \lg(a_{H^{+}(ep.)}) \quad (pH \geq 12)$$

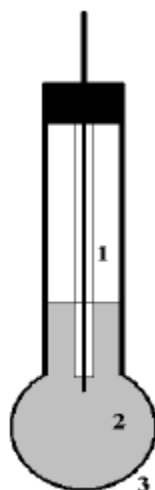


Ішкі ерітінді:

0,1 M HCl ерітіндісі, қан. AgCl

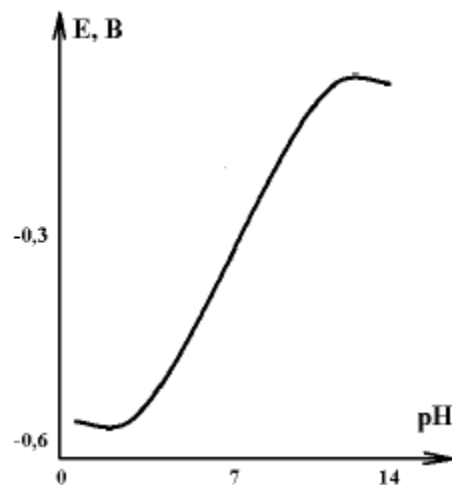
22% Na₂O, 6% CaO, 72% SiO₂

Құрамдастырылған рН-электродтың сұлбасы



Шынылы электродтың сұлбасы

- 1 – Ag-сымы;
- 2 - 0,1M HCl,
- 3 – шынылы мембрана



Шынылы электрод потенциалының ерітінді рН-на тәуелділігі (25⁰С)

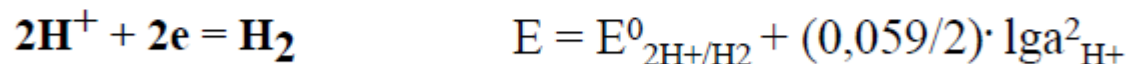
Шынылы электрод

Салыстыру электроды, I	HCl (0,1 M)	<i>Ішкі гидрат- талған қабат</i>	Құрғақ қабат	<i>Сыртқы гидрат- талған қабат</i>	Зерт- телетін ерітінді	Салыстыру электроды, II
---------------------------	----------------	--	-----------------	--	------------------------------	-------------------------------

Мембрана

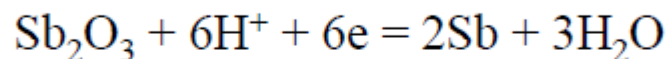
Сутектік функциясы бар индикаторлы электродтар

2. Сутектік электрод



$$E = - 0,059 \text{ рН}, \quad \text{рН} = 0 - 14 \text{ аралығында (25}^\circ\text{C)}$$

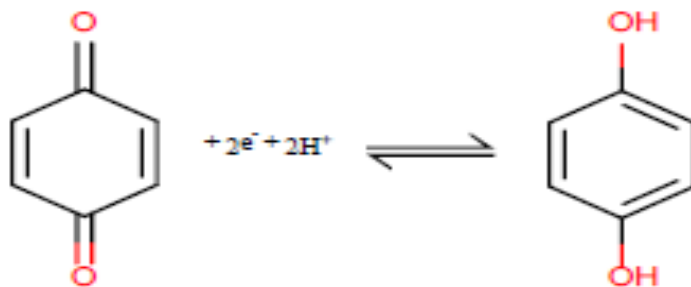
3. Сүрмелі электрод



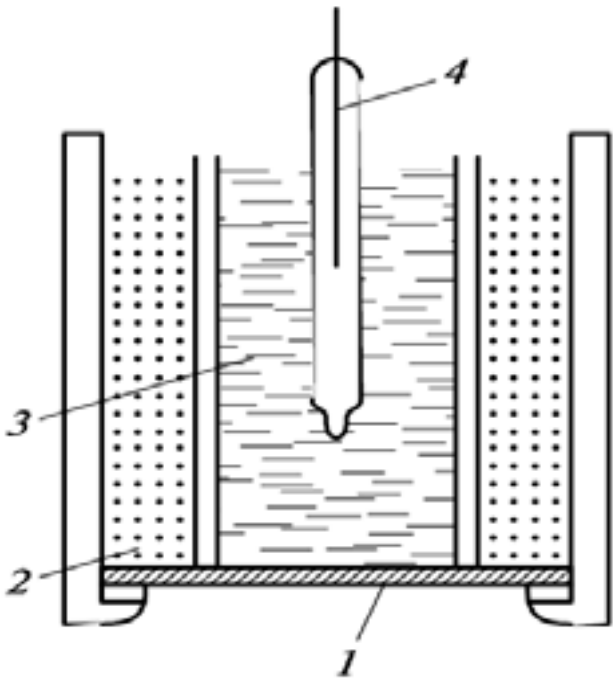
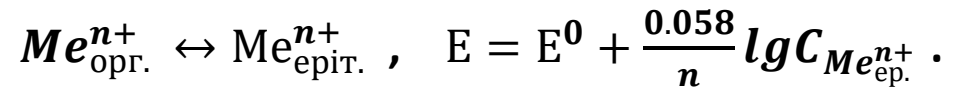
$$E = k' - 0,059 \text{ рН}, \quad \text{рН} 3 - 10 \text{ аралығында}$$

4. Хингидронды – ХГЭ (хинон:гидрохинон=1:1)

$$E = E^0 + \frac{0.058}{2} \lg \frac{C_{\text{хинон}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{C_{\text{гидрох.}}} = E^0 + 0.058 \lg a_{\text{H}^+} = E^0 - 0.058 \text{pH}.$$



Сұйық мембраналы ион селективті электрод

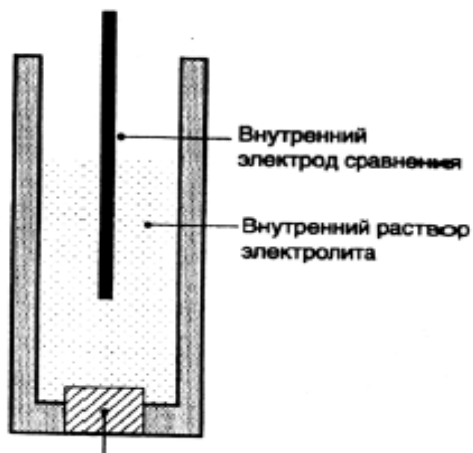


Сұйық мембраналы ион селективті электрод

(Қозғалмалы тасымалдағышымен):

1 – мембрана; 2 – ионит; 3 – ішкі стандартты ерітінді; 4 – ішкі салыстырмалы электрод.

Кристалды материалдардан жасалган қатты мембранды электродтар



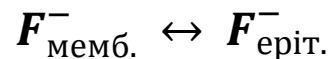
Твёрдая мембрана
из монокристаллического
или поликристаллического
(порошкообразного) вещества

Фторидселективті (талғамды) электрод

$10^{-6} - 1 \text{ M F}^-$ болғанда

$$E = \text{const} - 0,059 \lg a_{\text{F}^-} = \text{const} + 0,059 pF$$

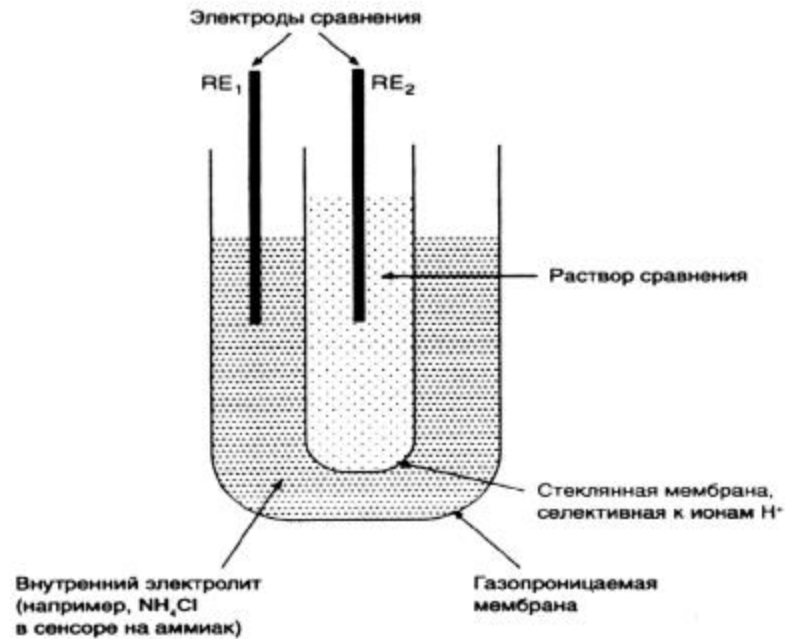
$$K_{\text{F/OH}}^{\text{pot}} = 0,1$$



$$E = E^0 + \frac{0.058}{3} \lg \sqrt[3]{K_s(\text{LaF}_3)} - \frac{0.058}{3} \lg \sqrt[3]{C_{\text{La}^{3+}}}$$

Сезімталданған электродтар

Газсезімталды

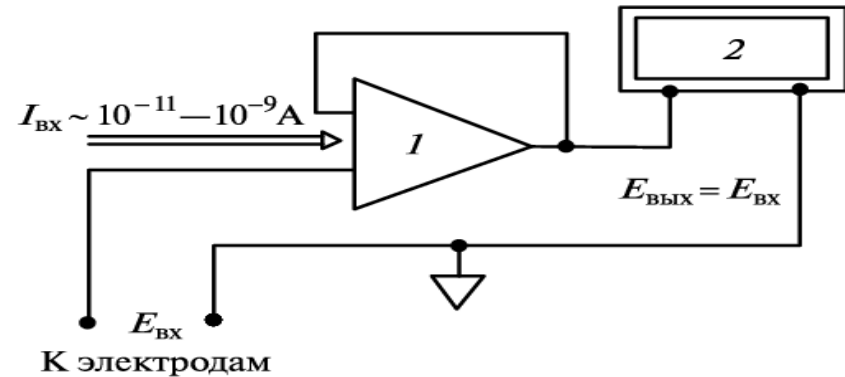
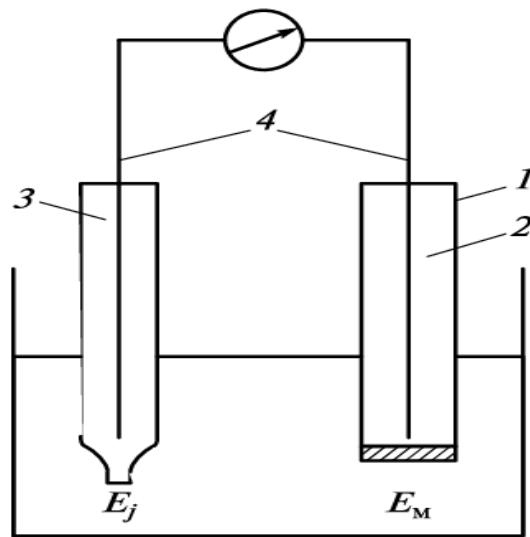


NH₃-сезімталды электрод

Газ сезгіш электродтарды қолдану аймағы

Анықтайтын ион	Индикаторлы электрод	Зерттелетін ерітіндінің рН мәні	Ішкі ерітіндінің құрамы	Анықтау шегі, моль/л
CO ₂	рН-сезгіш шыны	< 4	$10^{-2} M NaHCO_3$ + $10^{-2} M NaCl$	10^{-5}
NH ₃	рН-сезгіш шыны	< 12	$10^{-2} M NH_4Cl$ + $10^{-1} M KNO_3$	10^{-6}
SO ₂	рН-сезгіш шынын	< 0,7	$10^{-3} M NaHSO_3$, рН 5	$5 \cdot 10^{-6}$
HF	Фторидселективті	< 2	1 M H ⁺	10^{-8}
H ₂ S	Сульфидселективті	< 5	Цитратты буфері ерітінді, рН 5	10^{-7}

Ионселективті электродтың потенциалын өлшеу



1 – ионселективті электрод;

2 – ішкі ерітінді $A(a_A = const) + KCl$, қаныққан $AgCl$;

3 – салыстыру электроды $Ag/AgCl$;

4 – күміс сымы.

9.23 сурет. Потенциалды нономер(pH-метр) көмегімен анықтаудың орнату сызбасы:

1 – электронды ток күшейткіш;

2 – милливольтке және pH бірлікке калибрленген шкаласы бар немесе сандық вольтметр.

Потенциометрлік титрлеу

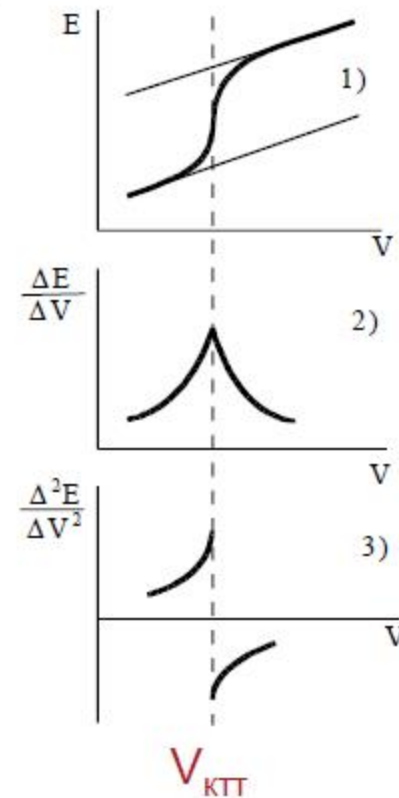
$$E = f(V_{\text{титрант}})$$

Титрлеудің соңғы нүктесін графикалық анықтау

Потенциометрлік титрлеу қисықтарының формалары: интегралды (1); дифференциалды (2); екінші туынды бойынша қисық (3).

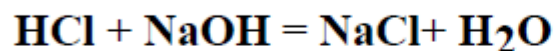


Титратор “Titroline KF “(Германия)



Потенциометрлік титрлеуде әртүрлі химиялық реакцияларды қолдану мысалдары

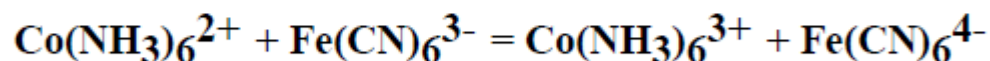
Протолиттік реакциялар



ИЭ – шынылы электрод

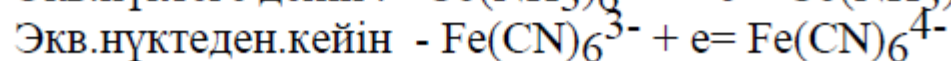
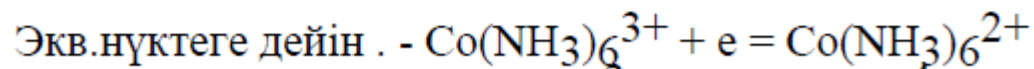
СЭ - хлоридкүмісті

Тотығу-тотықсыздану реакциялары



ИЭ – Pt-электроды

СЭ - хлоридкүмісті



*Потенциометрлік титрлеуде әртүрлі
химиялық реакцияларды қолдану
мысалдары*

Комплекстүзілу реакциялары

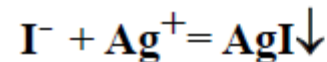
ИЭ – Pt-электроды

СЭ - хлоридкүмісті

Экв.нүктеге дейін – $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$

Экв.нүктеден кейін – $\text{FeY}^{-+} + 2\text{H}^{+} + e = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$

Тұндыру реакциялары



ИЭ - $\text{Ag}^{+}/\text{AgCl}$ (қанық.)

(II текті экв.нүктеге дейін және I текті экв.нүктеден.кейін); СЭ - хлоридкүмісті

Экв.н. дейін - $\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^{-}$

Экв.н. кейін - $\text{Ag}^{+} + e = \text{Ag}$

Потенциометрлік титраторлар

