

ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

Г.Л.Бадавамова, Г.С.Минажева

АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯ

(оқулық)

Алматы
«Қазақ университетінің»
2011

ББК 24. 4я 73
Б 14

Оқулықты басылымға Қазақстан Республикасының
Білім және Ғылым Министрлігі
(хаттама № 03.3/1314, 1 тамыз 2011 жыл) ұсынды

Пікір жазғандар:

химия ғылымдарының докторы, профессор *С.Х. Хусаин*
химия ғылымдарының докторы, профессор *М.Қ. Бейсебеков*
химия ғылымдарының докторы, доцент *Қ.У. Джамансариева*
химия ғылымдарының кандидаты, доцент *Қ.А. Абдукадырова*

Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С.

Б 14 Аналитикалық химия: оқулық. – Алматы: Қазақ университеті, 2011. – 471 б.

ISBN 9965-29-681-2

Оқулықта аналитикалық химияның алатын орны, аналитикалық қызмет, анализ әдістері, анализде кездесетін қателіктердің түрлері мен оларды бағалау жолдары, сапалық және сандық анализде қолданылатын аналитикалық реакциялардың негізін құрайтын заңдар мен заңдылықтар, аналитикалық реакцияларға негізделген химиялық талдау әдістерінің (титриметрия, гравиметрия) теориялық негіздері, аналитикалық химия тәжірибесінде құрамы күрделі заттарды бөлу және концентрлеуде, оларды сапалық және сандық жағынан анықтауда кең түрде қолданылатын физика-химиялық анализ әдістерінің (экстракция, хроматография, абсорбциялық спектроскопия, потенциометрия, вольтамперометрия, электролиз) теориялық негіздері және қолдану жағдайлары қарастырылған.

Ұсынылып отырған оқулық жоғары оқу орындарының химия, химиялық технология және мұнай химиясы мамандықтары студенттеріне, магистранттарына, PhD докторанттарына, сонымен қатар оқытушылар қауымына да арналған.

ББК 24. 4я 73

ISBN 9965-29-681-2

© Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С., 2011
© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2011

КІРІСПЕ

Аналитикалық химия – әртүрлі қосылыстар мен заттардың құрамын анализдеу әдістері туралы ғылым. Олай болса, аналитикалық химияның пәні ретінде анализдің жаңа әдістерін жасауды, анализді практика жүзінде қолдануды және анализ әдістерін терең зерттеу арқылы олардың теориялық негізін қалыптастыруды айтуға болады.

Аналитикалық химия бұл білімді қалыптастырып және оны бір жүйеге келтіретін пән ғана емес, ол қоғам өмірінде практикалық мәні өте зор ғылым.

Химиялық анализді тиімді түрде жүргізбейінше табиғатты қорғау және денсаулық сақтау жүйелері мен қауіпсіздік комплекстерін іске қосу және жандыру, оларды одан әрі дамыту мүмкін болмайды.

Аналитикалық химияда қолданылатын әдістер табиғи зат неден тұрады, оның құрамына қандай компоненттер кіреді, олардың сандық мөлшерлері мен концентрациялары қандай деген сұрақтарға толық жауап бере алады. Сонымен қатар аналитикалық химияның мақсаты анализ әдістерінің қолданылу мүмкіншіліктері мен метрологиялық аспектілерін анықтау және әртүрлі объектілер анализінің әдістемесін жасау болып табылады. Аналитикалық химия бұл таңғажайып ғылыми ізденістердің үлкен бір орталығы деуге де болады.

Демек, аналитикалық химия заттың химиялық құрамын анықтауға қажетті химиялық анализ әдістерін жасап, сол әдістерді жүзеге асырумен және олардың теориялық негіздерін зерттеумен шұғылданатын химия ғылымының бір саласы.

Аналитикалық химия студенттердің ойлау қабілеттерін қалыптастыра отырып, химиялық анализді және әртүрлі ғылыми-зерттеу тәсілдерін жүргізуді үйретеді.

Жоғары оқу орындарында оқу жоспары бойынша аналитикалық химияға бөлінетін уақыт көбінесе лабораториялық практикумға беріледі. Алайда студент жұмыстың теориялық негізін жетік білмесе лабораториялық жұмыс бойынша анализдің жеке сатыларын тек механикалық жолмен ғана жүргізуі мүмкін. Бұндай жағдайда терең білімді

калыптастыру мүмкін болмайды. Аналитикалық химияның теориялық негіздерін жақсы меңгергенде ғана химиялық процестерді саналы түрде жүргізіп, зерттелетін зат компоненттерінің сапалық және сандық құрамын анықтауға қажетті жағдайларды жасауға болады.

Оқулықта аналитикалық химияның теориялық та, практикалық та маңыздылығын ескере отырып, ерітіндіде жүретін әртүрлі гомогендік және гетерогендік тепе-теңдіктер, оларды ескеру және есептеу мәселелеріне, соның ішінде ерітіндіде бір уақытта бірнеше реакция қатар жүргендегі тепе-теңдіктерге ерекше көңіл бөлінді. Химиялық және физика-химиялық әдістердің теориялық негіздері, олардың ерекшеліктері мен қолданылу мүмкіншіліктері де кең түрде қарастырылды.

АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯНЫҢ АЛАТЫН ОРНЫ ЖӘНЕ ОНЫҢ НЕГІЗГІ ДАМУ КЕЗЕҢДЕРІ

1. Аналитикалық химия пәні және оның алатын орны

Аналитикалық химия заттың химиялық құрамы мен құрылымын анықтау әдістері туралы ғылым. Әрине бұл анықтама оның мәнін толық ашып көрсетеді деуге болмайды. Аналитикалық химияның мақсаты – анализдеу әдістерін жасау және оны тәжірибе жүзінде қолдану, сонымен бірге аналитикалық әдістердің теориялық негіздерін кеңінен зерттеу болып табылады. Атап айтқанда, әртүрлі орталарда және түрлі агрегаттық күйлерде болатын элементтер мен олардың қосылыстарын зерттеу, координациялық қосылыстардың құрамы мен тұрақтылығын, заттың оптикалық, электрохимиялық және басқа да сипаттамаларын анықтау, химиялық реакциялардың жылдамдықтарын зерттеу, әдістердің метрологиялық сипаттамаларын анықтау және т.б. көптеген сұрақтар. Әсіресе анализдің жаңа әдістерін іздеу және ғылым мен техниканың заманауи жетістіктерін аналитикалық мақсаттарда қолдануға қазіргі кезде қатты көңіл бөлінеді.

Практикалық мақсаттарда әрдайым толық химиялық анализ

жүргізу қажет бола бермейді. Көп жағдайда материалдың сапасын, технологиялық сипаттамаларын, эксплуатациялық қасиеттерін, кейде екі-үш немесе төрт-бес аса маңызды компоненттерді ғана анықтаумен шектеледі.

Қойылған мақсаттарға, талданатын заттың қасиеттеріне және тағы да басқа шарттарға байланысты заттардың құрамы әртүрлі өрнектеледі. Заттың химиялық құрамы элементтердің немесе олардың оксидтерінің, болмаса басқа да қосылыстарының массалық үлесімен (%), сонымен бірге үлгіде шын мәнінде кездесетін химиялық қосылыстардың немесе фазалардың, изотоптардың және т.б. болуымен сипатталады. Құймалардың құрамы әдетте құрамдас элементтердің массалық үлесімен (%) сипатталады; тау жыныстарының, рудалардың, минералдардың және т.б. құрамы олардың қандай да бір қосылыстарына, көбінесе оксидтеріне шаққандағы элементтердің құрамымен анықталады. Талданатын үлгіде кездесетін қандайда бір элементтің жеке химиялық қосылыстар, формалар түрінде сынақта болуын анықтау мақсатындағы фазалық немесе заттық анализ әлдеқайда күрделі. Органикалық қосылыстарды анализдеу кезінде жеке элементтерді (көміртегі, сутегі, азот және т.б.) анықтаумен қатар молекулалық және функционалды анализ жиі жүргізіледі (яғни жеке химиялық қосылыстар, функционалды топтар және т.б. анықталады).

Аналитикалық химияның теориялық негізін Д.И. Менделеевтің периодтық заңы, зат массасы мен энергияның сақталу заңдары, зат құрамының тұрақтылығы, әрекеттесуші массалар заңдары сияқты жаратылыстанудың негізгі заңдары құрайды. Аналитикалық химия физикамен, бейорганикалық, органикалық, физикалық және коллоидтық химиямен, электрохимиямен, химиялық термодинамикамен, ерітінділер теориясымен, метрологиямен, ақпарат теориясымен және басқа көптеген ғылымдармен тығыз байланысты. Мысалы, анализдің спектралды әдістері физикалық теориялар негізінде қарқынды дамуда, электроаналитикалық әдістерде теориялық электрохимия мен ерітінділер термодинамикасының ұстанымдары негізге алынады. Заманауи аналитикалық химияны координациялық қосылыстар, кванттық-химиялық

әдістер және зат құрылысы теориясы, реакциялар кинетикасы және т.б. негізгі ілімдерсіз елестету мүмкін емес. Осындай ғылымдардың жетістіктерін қолдану арқылы аналитикалық химияның теориялық негізі байып, оның мүмкіндіктері кеңейіп, жаңа міндеттерді шешуге мүмкіндік алады. Сонымен қатар аналитикалық химияда жоғарыда айтылған ғылымдардың және өндірістің тұтас бір салаларының дамуына маңызды әсерін тигізеді, оларға анализдің жетілдірілген әдістерін ұсынып, дамудың жаңа мүмкіндіктерін ашады.

Аналитикалық химияның басқа ғылымдармен, әсіресе өндіріс салаларымен тығыз байланысты болуы оның маңызды ерекшеліктерінің бірі болып табылады. Аналитикалық химиядағы анализ бен синтездің бір-бірімен тығыз байланысты екенінде айта кеткен дұрыс. Анализ түсінігі әдетте заттарды құрамдас бөліктерге бөлумен ассоциацияланады, бірақ химиялық анализ бұл көбінесе өзіне тән бояуы бар, нашар еритін және кристалдарының өзіне тән пішіні бар қосылыстардың синтезіне негізделеді. Сонымен бірге, синтездің нәтижесі әдетте анализ арқылы бақыланатындығы да анализ бен синтездің бірлігін көрсетеді.

Аналитикалық химияның ғылыми және тәжірибелік маңызы өте зор. Негізгі химиялық заңдардың барлығы дерлік осы аналитикалық химияның әдістерінің көмегімен ашылған. Әр түрлі материалдардың, бұйымдардың, рудалардың, минералдардың, ай топырағының, алыс планеталар мен басқа да аспан денелерінің құрамы аналитикалық химия әдістерімен анықталған. Периодтық жүйенің толық бір қатарының ашылуы аналитикалық химияның нақты әдістерін қолдану арқылы ғана мүмкін болғандығы белгілі.

Заманауи химиялық зерттеулердің ешқайсысы, жаңа заттарды синтездеу, жаңа технологиялық тізбекті жасау немесе өндірісті интенсификациялау болсын, өнімнің сапасын арттыру және т.б. болсын, аналитикалық химия әдістерінсіз олардың іске асуы мүмкін емес.

2. Аналитикалық химияның даму кезеңдері

Аналитикалық химия мен анализ әдістерінің көптеген

тәсілдері өте ертеден белгілі. Ең алдымен сынамалық өнер немесе «кұрғақ түрде, сынаманы ерітпей, яғни ерітінділерді қолданбай сынамалы анализдеу болды. Сынамалы анализ әдістері арқылы қымбат металдардың тазалығын бақылап, олардың кен мен құймалардың құрамындағы мөлшерін анықтаған. Сынамалы анализді жүргізу техникасы қымбат металдарды алудың өндірістік үдерісін лабораториялық жағдайда жүргізуге мүмкіндік берді. Анализдің мұндай әдістері Ежелгі Египет пен Грецияда қолданылған. Ол кезде ерітіндідегі реакцияның практикалық маңызы оншалықты болмайтын.

XVII ғасырдың ортасында өнеркәсіп пен әртүрлі өндірістің дамуы анализ бен зерттеудің жаңа әдістерін қажет етті. Өйткені сынамалы анализ химиялық және басқа да өндірістерді бұрынғыдай қанағаттандыра алмады. Әдетте XVII ғасырдың ортасын аналитикалық химияның пайда болуы және химияның ғылым ретінде қалыптасуы деп есептейді. Кеннің, минералдардың және басқа заттардың құрамын анықтау өте үлкен қызығушылық тудырды.

XVII – XVIII ғасырларда «пробиркалық анализ» кең қолданылды. Осындай анализдің көмегімен бағалы металдардың тазалығын тексеріп, олардың рудадағы мөлшерін анықтаған. Сондықтан бұл кезде химия ғылымындағы зерттеудің негізгі әдісі химиялық анализ болды. Р. Бойль (1627-1691) «химиялық анализ» деген терминді ұсынып, химиялық анализ туралы жалпы түсінікті қалыптастырды. Сонымен бірге ол заманауи сапалық анализдің «сулың жолын ұсынып, осылайша реакцияны ерітіндіде жүргізудің негізін салды. Сол кезде белгілі болған сапалық реакцияларды бір жүйеге келтіріп және бірнеше жаңа сапалық әдістерді (аммиакқа, хлорға және т.б) ұсынды, қышқылдар мен сілтілерді анықтау үшін лакмусты қолданды және тағы да басқа маңызды жаңалықтар ашты.

Алайда, аналитикалық химия жеке ғылым болып тек М.В. Ломоносовтың жұмыстарынан кейін, әсіресе зат массасының сақталу заңы ашылғаннан соң ғана, яғни химиялық үдерістерде сандық есептеулер жүргізілуіне байланысты қалыптаса бастады. М.В. Ломоносов (1711-1765) химиялық реакцияларды зерттеу кезінде алғашқы рет таразыны жүйелі түрде

қолданған. 1756 жылы ол сандық анализдің негізін құрайтын және бүкіл ғылым үшін зор маңызы бар, табиғаттың негізгі заңдарының бірі – зат массасының сақталу заңын эксперимент жүзінде дәлелдеді. Бұл заңның сандық анализдің негізін қалыптастырудағы және жалпы аналитикалық химия ғылымының дамуындағы маңызы өте зор болды. М.В. Ломоносов химиялық анализбен ғылыми-зерттеудің қазіргі кезге дейін өздерінің құндылығын жоймаған көптеген тәсілдерін ұсынды, олар: вакуумда сүзу, гравиметриялық анализ операциялары және т.б. Сонымен бірге М.В. Ломоносов газды анализдің негізін қалыптастырды, рефрактометрді құрастырды және сапалық анализде микроскопты қолдануды ұсынды, осылайша микрокристаллоскопиялық анализ бастама алды. Өзінің химик-зерттеуші, аналитик және технолог ретінде жасаған ғылыми еңбектерінің нәтижелерін М.В. Ломоносов «Металлургия немесе рудалармен жұмыстардың алғашқы негіздерің («Первые основания металлургии или рудных дел») деген кітабына жинақтап ұсынды. Бұл кітап аналитикалық химиямен оған іргелес ғылым салаларының дамуына, металлургия мен рудалар анализінің дамуына зор ықпал етті.

Химиялық анализдің дәлдігі жоғары әдістерін қолдану көптеген табиғи заттардың және технологиялық өңдеу өнімдерінің құрамдарын анықтауға және химия ғылымының бірқатар заңдарының ашылуына әсерін тигізді. А.Л.Лавуазье (1743-1794) ауаның, судың және басқа да заттардың құрамын анықтады, жанудың оттектік теориясын қалыптастырды. Аналитикалық мәліметтерге сүйене отырып, Д.Дальтон (1766-1844) заттың атомдық теориясын дамытты және құрам тұрақтылығы мен еселік қатынас заңын дәлелдеді. Ж.Л.Гей-Люссак (1778-1850) пен А.Авогадро (1776-1856) газдар заңын қалыптастырды. Аналитикалық химия жаңа әдістермен толықтырыла отырып, одан әрі дамып, жетілдірілді. XVIII ғасырдың соңында Т.Е.Ловиц (1757-1804) М.В. Ломоносовтың идеясын дамыта отырып, кристалдар формасы мен олардың химиялық құрамы арасындағы өзара байланыстың бар екендігін ашып, сапалық анализдегі тұздардың кристалдары формасы бойынша әдісті – микрокристаллоскопиялық анализдің негізін салды.

М.В.Севергин (1765-1826) ерітінді түсінің қанықтығы мен концентрациясы арасындағы байланысқа негізделген колориметрлік анализді ұсынды. Сонымен қатар М.В.Севергин химиялық анализ бойынша бірнеше жетекші-еңбектер шығарған. Ж.Л.Гей-Люссак «титрлеу» деген терминді енгізіп, анализдің титриметриялық әдісін жасады. Бұл әдіс гравиметриялық әдіспен бірге классикалық аналитикалық химияның негізін қалап, осы күнге дейін өз құндылығын жойған жоқ.

XVIII ғасырдың аяғы мен XIX ғасырдың басында көптеген ғалымдар – Т.У.Бергман (1735-1784), Л.Ж.Тенар (1777-1857), К.К.Клаус (1796-1864) және т.б. жүйелі (систематикалық) сапалық анализдің негізін қалады. Бұл жұмыстарды К.Р.Фрезениус (1818-1897) аяқтап, сапалық және сандық анализ бойынша оқулық жазады және алғашқы аналитикалық химия журналын (*Zeitschrift für analytische Chemie*, қазіргі кездегі *Fresenius Z. Anal.Chem.*) шығарды.

И.Я.Берцелиус (1779-1848) пен Ю.Либих (1803-1873) органикалық қосылыстардың құрамындағы негізгі элементтерді – С, Н, N және т.б. анализдеу әдістерін дамытты. Титриметриялық анализде қарқынды дамып, оның иодометрия, перманганометрия сияқты түрлері пайда болды. 1859-1860 жылдары Р.В.Бунзен (1811-1899) мен Г.Р.Кирхгоф (1824-1887) өте маңызды жаңалық ашады. Олар аналитикалық химияның негізгі әдістерінің бірі және осы күнге дейін даму үстіндегі спектральды анализді ұсынады.

Химия ғылымының және басқа да ғылымдардың дамуына 1869 жылғы Д.И.Менделеевтің (1834-1907) периодтық заңы зор ықпал етті. Сонымен қатар А.М.Бутлеровтың органикалық қосылыстар құрылысының теориясында аналитикалық химияның дамуына үлкен үлес қосты. XIX ғасырда белгілі болған кітаптардың ішінен Г.Розенің (1829) «Руководство по аналитической химии» және К.Р.Фрезениустың «Руководство по качественному химическому анализу» (1841) деген еңбектерін атауға болады. Аналитикалық химияның одан әрі дамуы мен оның оқытылуына 1871 жылы А.А.Меншуткин (1842-1907) жазған «Аналитикалық химия оқулығы айтарлықтай үлес қосты.

Н.С.Курнаков ұсынған (1860-1941) «құрам-қасиет»

диаграммасын зерттеуге негізделген физика-химиялық анализ әдісі химияның бір бөлімі болып қалыптасты. Бұл әдіс күрделі жүйелерде түзілетін қосылыстардың құрамдары мен қасиеттерін жеке қосылыстарды кристалл түрінде бөлмей-ақ анықтауға мүмкіндік ашты.

XIX ғасырдың екінші жартысында аналитикалық химия үшін металдардың органикалық заттармен түзетін комплексті қосылыстарын зерттеудің мәні өте зор болды. Осы бағыттағы зерттеулер нәтижесінде Л.А. Чугаев (1873-1922) 1905 жылы диметилглиоксим реактивін никельді ашуда қолдануды ұсынды. Кейін бұл реактивке Чугаевтің аты берілгені бүкіл әлемге белгілі.

1903 жылы М.С. Цвет (1872-1919) қасиеттері бір-біріне ұқсас болатын қосылыстарды олардың адсорбциялық және басқа да қасиеттеріне сүйене отырып тиімді түрде бөлу әдісін, яғни хроматографиялық анализді ұсынды. Бұл әдістің артықшылықтары кейінірек, ондаған жылдар өткен соң ғана толық бағаланды. 1954 жылы А.Мартин мен Р.Синдж бөлу хроматографиясын дамытудағы еңбектері үшін Нобель сыйлығын алды.

Аналитикалық химияның одан әрі дамуы химиялық реакциялардағы тепе-теңдіктерді ашқан Н.Н. Бекетовтың (1827-1911) және әрекеттесуші массалар заңын ашқан К.М.Гульдберг (1836-1902) пен П.Ваагенің (1833-1900) аттарымен байланысты. 1887 жылы С.Аррениустің (1859-1927) электролиттік диссоциация теориясы пайда болғаннан кейін химик-аналитиктер химиялық реакцияларды сандық жағынан тиімді басқаруға қол жеткізді, ал химиялық термодинамиканың жетістіктері бұл мүмкіншілікті одан әрі кеңейтті. Аналитикалық химияның теориялық негіздерінің дамуына В.Оствальдтың (1853-1932) 1894 жылы жарық көрген «Научные основы аналитической химии в элементарном изложении» деген монографиясы үлкен роль атқарды. Аналитикалық химиядағы тотығу-тотықсыздану әдістерінің дамуына Л.В.Писаржевский (1874-1938) мен Н.А.Шилованың (1872-1930) тотығу-тотықсыздану процестерінің электрондық теориясы бойынша жұмыстары да үлкен үлес қосты.

XX ғасырдың 20-шы жылдарынан бастап сандық эмиссионды спектральды анализ, абсорбциялық спектроскопия қарқынды дами бастады. Жарықтың қанықтығын өлшейтін құрылғылар жасала бастады.

1925 жылы Я.Гейровский (1890-1967) полярографиялық анализ әдісін жасап ұсынды. Бұл еңбегі үшін ол 1959 жылы Нобель сыйлығын алды. Осы жылдары хроматографиялық, радиохимиялық және тағы да басқа анализ әдістері дамып жетіле бастады. 1959 жылдан бастап Э.Уолш ұсынған атомды-абсорбциялық спектроскопия қарқынды түрде дамыды.

Өндіріс пен ғылымдағы дамулар аналитикалық химиядан жаңа әдістерді талап етті. Осылайша қоспалардың сандық мөлшерін 10^{-6} – 10^{-7} және одан да төмен дәрежеде анықтаудың қажеттігі пайда болды.

Академик Ю.П.Золотовтың «Аналитическая химия: логика развития в 50-90-е годы» деген «Аналитическая химия» журналында 1993ж., 48 том, №7, 1116-1127 бб. жарияланған мақаласында аналитикалық химияның XX ғасырдың 50-90 жылдары арасындағы дамуына баға берілген. Ю.П.Золотовтың өзі аналитикалық химияның осы жылдар аралығындағы дамуының нағыз куәгері болып табылады.

Қазіргі күні, әрине, аналитикалық химия көптеген өзгерістерге ұшырады, атап айтқанда, анализ әдістерінің қатары кеңіді, әсіресе оның физикалық және биологиялық бағытта дамуын айтуға болады. Сонымен қатар анализ әдістері экспрессті, дәл, автоматтандырылған, математикалық және компьютерлік өңделетін жағдайға жетті. Соңғы кездерде бөлу мен анықтау әдістерін біріктіріп қолданатын гидридті әдістер қатары пайда бола бастады.

Бүгінгі күні біз «жаңа аналитикалық химиядан «қазіргі заманғы аналитикалық химияға ауысу кезеңіндеміз, бұл кезең математикалық, кибернетикалық ұғымдарды, соның ішінде компьютерді көбірек қолданумен сипатталады. Басқа ғылымдардың дамуы сияқты аналитикалық химияның дамуы да ең алдымен практика талабына және ішкі қажеттіліктерге, яғни әр ғылымның дамуға ұмтылуына сәйкес жүзеге асады.

3. Аналитикалық химияда қолданылатын әдістер

Қысқаша айтқанда, аналитикалық химия – химиялық жүйенің құрамын анықтау әдістері жөніндегі ғылым. Химиялық жүйе – бұл жеке қосылыс, заттар қоспасы немесе қандай да болмасын бір материал. Заттың сапалық және сандық құрамы болады. Сапалық құрам – зат құрамындағы белгілі бір элементтердің, функционалдық топтардың, иондардың бар екендігін көрсетеді. Сандық құрам – зат құрамындағы белгілі бір бөлшектердің мөлшерін көрсетеді. Сапалық және сандық құрамдарды химиялық анализ әдістері арқылы анықтайды. Химиялық анализ әдістері: 1) химиялық; 2) физикалық; 3) физика-химиялық; 4) биологиялық; 5) гибриді деп топтастырылады.

Химиялық әдістер – химиялық реакцияларға негізделген, анализдің эффектісін визуальды түрде көзбен көріп байқауға болады.

Физикалық әдістер – заттардың физикалық қасиеттерін өлшеуге негізделген, бұл әдісте химиялық реакциялар қолданылмайды. Мысалы: поляризациялану кеңістігінің ауысуы, жарық сәулесінің ерітінде сынуы, заттардың оптикалық спектрлері.

Физика-химиялық әдістер – химиялық немесе электрохимиялық реакциялардың жүруі барысында заттардың физикалық қасиеттерінің өзгеруін байқауға негізделген әдістер.

Физикалық және физика-химиялық әдістерді біріктіріп, құралдық (инструментальды) әдістер деп атайды, өйткені оларды жүзеге асыру үшін міндетті түрде әртүрлі құрылғылар мен кондырғылар қолданылады.

Биологиялық әдістер – әртүрлі объектілердің биологиялық активтілігін зерттеуге негізделген және химиялық реагенттердің биологиялық объектілерге әсерін зерттеуге негізделген әдістер.

Аналитикалық химияда бөлу әдістері және анықтау әдістері бар. Бөлу әдістерінің негізгі мақсаты кедергі келтіретін компоненттерді бөлу немесе анықталатын компоненттерді сандық жағынан анықтауға қолайлы түрде бөліп алу болып табылады. Бірақ, көбінесе, қызықтыратын компонентті анықтау алдын-ала бөлусіз, сынақтың өзінде-ақ жүргізіледі. Кейбір жағдайларда бөлу және анықтау әдістері бір-бірімен тығыз

байланыста болып, толық бір әдісті құрайды. Осындай әдіске газды хроматография жатады. Хроматография процесінде қоспаны жеке компоненттерге бөледі және олардың сандық құрамы анықталады. Анализдің мұндай әдістері бөлу мен анықтаудың бір-бірімен тығыз байланысты екенін көрсетеді және олар гибридті әдістер деп аталады.

Аналитикалық химияның әдістері әртүрлі принциптер негізінде классификацияланады. Оларды анализге алынған заттың массасына, анықтау негізіне жататын заттың қасиетіне, заттың класына, анализдің мақсаттық бағытталуына және т.б. байланысты бөлуге болады.

Анализде қолданылатын реакцияны орындау үшін алынатын заттың мөлшеріне байланысты, яғни алынатын нақты мөлшерге байланысты химиялық анализдің мынадай түрлерін ажыратады. Макроанализ (грамм-әдіс): заттың 1-10 граммы, жартылаймикроанализ (сантиграмм-әдіс): 0,05-0,5 граммы, микроанализ (миллиграмм-әдіс): 10^{-3} – 10^{-6} граммы, ультрамикроанализ (микрограмм-әдіс): 10^{-6} - 10^{-9} граммы және субмикроанализ (нанограмм-әдіс): 10^{-9} – 10^{-12} граммы алынады.

Химиялық лабораторияда оқыту мақсатында жартылаймикроанализ жүргізіледі. Жартылаймикроанализде сезімталдығы жоғары реакциялар қолданылады. Бұндай реакциялар анықталатын ерітіндідегі бөлшектердің өте азғантай мөлшерін анықтауға мүмкіндік береді. Реакциялар микрокристаллоскопиялық немесе тамшылы әдістермен орындалады.

Микрокристаллоскопиялық әдісте реакциялар әдетте заттық шыныда жүргізіледі. Анықталатын ионның бар-жоғын кристалдар формасын микроскоп арқылы қарап болжайды.

Тамшылы әдісте ерітінді түсін өзгерте жүретін немесе нәтижесінде түсті қосылыстар немесе түсті тұнба түзілетін аналитикалық реакциялар қолданылады. Бұндай реакциялар көбінесе фильтр қағазында орындалады.

Аналитикалық реакция – бұл нәтижесінде аналитикалық эффект немесе аналитикалық сигнал пайда болатын реакциялар. Аналитикалық реакциялар «кұрғақ және «ылғал жолмен орындалады. «Кұрғақ реакциялар қосымша роль атқарады

және алдын-ала жүргізілетін зерттеулерде, сонымен қатар «ылғалц реакция жүргізу мүмкін болмайтын жағдайларда жасалады. Көбіне көп «ылғалц реакциялар қолданылады. Оларды жүзеге асыру үшін алдымен затты ерітеді. Еріткіш ретінде әдетте су, кейде қышқылдар мен сілті қолданады.

Бейорганикалық заттардың сапалық анализінде негізінен тұздар, қышқылдар және сілтілер ерітінділерімен жұмыс жасайды. Бұл заттар электролиттер болып табылады, яғни олар сулы ерітінділерінде иондарға диссоциацияланады. Сондықтан реакция иондар арасында жүреді, яғни сапалық анализде элементтерді емес, иондарды ашу реакциялары жасалады.

Белгілі бір аналитикалық реакцияны орындау үшін белгілі бір жағдай жасау қажет:

1) ерітінді ортасы (рН), мысалы кейбір тұнбалар қышқылдарда жақсы ериді, сондықтан орта қышқыл болса, онда тұнба түзілмейді немесе кейбір тұнбалар сілтілерде жақсы ериді, яғни бұндай тұнба сілтілі ортада түзілмейді. Ал кейбіреулері қышқылдарда да, сілтілерде де ериді, оны тек бейтарап ортада ғана алуға болады. Демек, реакция толық жүруі үшін қажетті орта болуы керек.

2) ерітінді температурасы. Кейбір реакцияларды салқын ортада жүргізу керек болады немесе керісінше, ал ерігіш тұнбалар температура артқан сайын ери түседі.

3) ерітіндідегі анықталатын ионның концентрациясы жеткілікті түрде мейлінше үлкен болуы керек. Концентрация өте аз болса реакция дұрыс жүрмейді. Мысалы, тұнба ерігіш болса, тұнба түзетін ион концентрациясы тұнбаның ерігіштігінен жоғары болған жағдайда ғана тұнба түзіледі. Ал қиын еритін тұнба үшін аз ғана концентрацияның өзі жеткілікті болады.

Химиялық анализде қолданылатын реакцияларға мынадай талаптар қойылады: 1) реакция тез орындалатын және қайтымды болуы; 2) аналитикалық сигналы (түстің болуы, тұнбаның түзілуі, газдың бөлінуі) бар реакциялар болуы; 3) сезімталдығы жоғары реакциялар болуы; 4) таңдамалылығы жоғары реакциялар болуы керек.

Заттың қасиетіне қарай классификациялаған кезде анализ-

деу әдісі өлшенетін қасиеттің атын сақтайды. Егер тұнбаның массасы өлшенетін болса, әдіс гравиметриялық деп, егер ерітінді түсінің интенсивтігі анықталатын болса – фотометриялық немесе спектрометриялық деп, ал егер электр қозғаушы күші (ЭҚК) өлшенетін болса – потенциометриялық деп аталады және т.б.

Көбінесе анықтау әдістерін анализдің физикалық әдістерінің тобын айшықтай отырып, химиялық және физика-химиялық деп бөледі. Химиялық немесе классикалық анализ әдістеріне гравиметрикалық және титриметрикалық әдістерді жатқызады. Физика-химиялық және физикалық анализ әдістерінде заттың эмиссионды спектроскопияда спектралды сызығының интенсивтігі, полярографияда диффузионды токтың шамасы сияқты және т.б. қасиеттері байқалады немесе өлшенеді.

Аналитикалық әдістердің басқа да классификациялары бар. Кейде заттардың анықталған кластарын білдіреді: металдарды анализдеу, суды анализдеу, газды анализдеу, силикаттық анализдеу, органикалық қосылыстарды элементтік анализдеу және т.б. Кейде әдістің атында мақсаттық бағытталу байқалады: соттық, өндірістік, арбиторлық және т.б. Сонымен бірге аналитикалық химияның арнайы бөлімдерін айшықтайды: фазалық анализ, мақсаты – гетерогенді жүйенің жеке фазаларын анықтау немесе заттық (рационалды) анализдеу, мақсаты – сынақтағы нақты химиялық қосылысты (мысалы, оксидтерді) анықтау. Аналитикалық химияның заманауи әдістері үшін оптикалық, электрлік және басқа өлшеу құралдарын, соның ішінде автоматты құралдарды (әртүрлі анализаторлар, титраторлар және т.б.) және реттегіш аппаратураларды қолдану тән. Химиялық анализде компьютер мен математикалық әдістерді қолдану айтарлықтай өсіп келеді. Анализдеу әдістерін стандарттау мен унификациялауды, және неғұрлым дәл әрі сенімді әдістерді қолдануды, өнім мен материалдардың сапасына қойылатын талаптарды ресми құжаттарға енгізе отырып, заң жүзінде бекітудің маңызы зор.

4. Аналитикалық қызмет. Химиялық анализдің маңызы және қолданылу аясы

Аналитикалық химия басқа ғылым салалары сияқты ғылыми және қолданбалы деп бөлінеді. Қолданбалы аналитикалық химия – химиялық анализ немесе аналитикалық қызмет деп те аталады. Бұл екі сфера арасында олардың генетикалық байланыстарымен қатар олардың зерттеу аудандары да тығыз байланысты, яғни олардың ортақ мәселелері мен өзара ортақ сұрақтары да бар.

Көптеген мемлекеттерде аналитикалық қызмет жекелеген мекемелердің аналитикалық қызметінің жиынтығын құрайды, мысалы: өнеркәсіп саласында, геологияда, ауыл шаруашылығында, табиғатты қорғау мен денсаулық сақтау мекемелерінде және т.б. Америка Құрама Штаттарында мемлекеттік деңгейдегі аналитикалық қызметтер бар, мысалы қоршаған ортаны қорғау агенттіктерінде, аэронавтика мен космостық кеңістікті зерттеу бойынша; одан әрі олар бөлімдерге, қызмет көрсетуші корпорацияларға бөлінеді: кейде қызмет көрсетуші аналитикалық орталықтар жоғары оқу орындарында ашылады.

Өнеркәсіпте аналитикалық қызметті технологиялық үдерістерді бақылау және шикізат пен дайын өнімді бақылау деп екіге бөледі. Біріншісі, әдетте міндетті түрде жедел болуы керек, көп жағдайда үздіксіз болуы және мүмкіндігінше автоматтандырылған болуы керек. Екіншісі, кейде үздіксіз бола отырып (мысалы, шикізатты транспортер лентасында оның құрылысын бұзбай ядролы-физикалық әдістермен анализдеу), көп жағдайда әрине дискретті, таңдамалы, бірақ дәлдікті және бірнеше компонентті анықтауды қажет етеді, әрі лабораторияда орындалады.

Кәсіпорындардың аналитикалық лабораторияларының қызметі мемлекет үшін өте маңызды.

Өндірістік лабораториялардың басты мақсаты – өндіріске күнделікті қызмет көрсету. Көптеген лабораториялар әдістемелік жұмыстарды да атқарады. Тиімді жұмыс атқару үшін аналитикалық-бақылау лабораториялары жаңа әдістер, реактивтер және әртүрлі құралдар алып, үнемі толықтырылып отыруы қажет. Білікті мамандар мен заманауи жабдықтары бар көптеген қолданбалы лабораториялар ғылыми жұмыстарға да араласады.

Ірі лабораторияларда негізгі мақсаты кәсіпорынның талаптарына немесе әдістерді ұйымдастыру мен анализдеу тәсілдеріне сәйкестендірілген әдістерді жасау, іздеу, жақсарту болып табылатын арнайы әдістемелік топтар құрылады. Осындай ғылыми базаларды кәсіпорындарда жетілдірудің, өндірістік лабораторияларды аналитикалық химия саласындағы зерттеу орталықтарына айналдырудың қазіргі кезде маңызы өте зор.

Зауыттар лабораторияларындағы ғылыми зерттеулерге көмек көрсету үшін ең алдымен ғылыми-зерттеу институттарының осы сияқты лабораториялары, сонымен бірге жоғары оқу орындары мен академиялық ғылыми мекемелері жұмылдырылуы қажет. Лабораториялар арасында, әсіресе әр сала бойынша тәжірибе алмасу өте маңызды. Зерттеулерді ұйымдастыру және жүргізу – лаборатория қызметкерлерінің біліктілігін арттырудың ең жақсы жолы екенін ұмытпау керек.

Өнеркәсіптегі барлық химиялық анализдерді нәтижені жазып-тіркеуші және оперативті немесе экспресті анализ деп бөлуге болады. Нәтижені жазып-тіркеуші анализдердің мәліметтерін технологиялық үдеріске тікелей түзету енгізуге қолдануға болмайды, дегенмен мұндай анализдердің нәтижелерін жинақтау технологияның «созылмалың кемшіліктерін анықтауға мүмкіндік береді. Нәтижені жазып-тіркеуші анализдердің мәліметтерін, анализденетін үлгі сияқты, сақтауға, өңдеуге, қайта тексеруге болады. Экспресс анализдердің жөні басқа. Әдетте мұндай анализді қайталау мүмкін емес, бірақ, ең бастысы, нәтижелі мәліметтер қажет болған жағдайда, технологиялық үдеріске өзгеріс енгізу үшін қолдануға болатындай тез алынуы керек. Өндірістік бақылаудың, әсіресе экспресті бақылаудың маңызды мақсаты – оны автоматтандыру.

Өндірістік аналитикалық бақылаудың тағы да бір маңызды аспектісі бар, ол оның экономикасы. Аналитикалық бақылаудың құны әдетте өте үлкен емес. Металлургияда ол өнім құнының 1%-нан аспайды, көбіне 0,3-0,7%-ды құрайды. Химиялық бақылауға кететін қосымша шығын өнім сапасын арттырумен, технологиялық үдерістердің жоғары тұрақтылығына жетумен өтеледі.

Аналитикалық бақылауды ұйымдастырудағы кемшіліктердің бірі – анализ нәтижелері бойынша қабылдануы қажет болатын шешімдердің екі ұшты және анық болмауы, осыған байланысты анализдердің қайда және қашан, қаншалықты міндетті екендігі де толығымен анық болмайды. Аналитикалық бақылау жаңа өндірісті ашу мен оны игеру кезінде кең көлемде қажет болады. Технологиялық үдерістер игеріліп және тұрақталған сайын сынама алу нүктелерінің саны мен анализ жиілігі қысқару керек. Негізінде, бақылау қандайда бір себептерге байланысты заттардың құрамында ауытқулар болған нүктелерде сақталуы керек.

АНАЛИТИКАЛЫҚ АНЫҚТАУЛАРДЫҢ ЖАЛПЫ СХЕМАСЫ

1.1. Әдістеме таңдаудың негізі

Анализді жүзеге асыру үшін алдымен анализге қойылатын талаптарды толығымен қанағаттандыратын, анализді жүргізу кезіндегі жылдамдық пен тиімділікті жоғары дәрежеде қамтамасыз ететін әдісті таңдап алады.

Аналитикалық әдістемелердің алуан түрлілігіне қарамастан негізгі операциялар кез келген әдіс үшін ортақ болады және аналитикалық анықтаудың негізгі тізбегін құрайды. Анализдің жалпы операцияларына мыналар жатады:

- 1) сынаманы іріктеу, орта сынама және нақты үлгі алу;
- 2) сынаманы ыдырату (ажырату), еріту;
- 3) бөлу (анықталатын компонентті бөліп алу) және концентрлеу;
- 4) сандық өлшемдер;
- 5) анализ нәтижелерін есептеу.

Әрбір әдістемеде бұл кезеңдердің бәрі бірдей іске асырылмайды. Кейде сынаманы еріту немесе алдын ала компоненттерді бір-бірінен бөлудің қажеттілігі болмайды. Мысалы, металдар мен құймалардың эмиссионды-спектроскопиялық анализінде немесе кейбір радиометриялық әдістерде бұл операциялар орындалмайды.

Ең алдымен анализдің жалпы тізбегімен танысу өте маңызды, өйткені жеке операциялармен және анализдің нақты әдіс-төмесімен танысуға мүмкіндік болады, сонымен қатар сынама-

ны іріктеу, бөлу және тағы да басқа студенттің тәжірибелік бағдарламасына кірмейтін операциялармен танысуға болады.

1.2. Орта сынама және нақты үлгі алу

Өндірістегі химиялық анализдің міндеттерінің бірі шикізаттың, мысалы, кендер мен қосалқы материалдар, отын және тағы басқалардың орташа құрамын анықтау болып табылады. Лабораторияға анализдеуге түсетін негізгі сынама анализденетін материалдардың орташа құрамын көрсетуі керек. Анализ нәтижелері анализдеуге алынған заттың ғана құрамын көрсетеді. Негізгі сынаманың нәтижесін барлық партияға тән нәтиже ретінде қарастыруға болады.

Анализденетін зат қатты, сұйық немесе газ күйінде болуы мүмкін. Анализдеу үшін сынаманы белгілі мөлшерде алады. Сынаманың құрамы анализденетін заттың құрамына түгелімен сәйкес болуы керек. Анализ жасауға қажетті механикалық немесе химиялық әдіспен дайындайды. Зат газ немесе сұйық күйінде болатын болса, олардың гомогенді болуына байланысты олардан құрамы анализденетін заттың құрамына түгел сәйкес болатын сынама дайындау қиын емес.

Қатты зат – әртүрлі компоненттердің гетерогенді қоспасы болып табылады. Сынаманы дайындаған кезде түйіршікті затта бір компонент бір жерінде көп немесе керісінше аз болуы да мүмкін. Сондықтан заттың әр жерінен алынған сынаманың құрамы әртүрлі болады. Яғни, қатты заттан сынама алу, әсіресе анализденетін материал ірі немесе әртүрлі өлшемдегі кесектер болған жағдайда қиындық туғызады. Анализденетін материалдың үлкен партиясынан негізгі сынаманы дұрыс таңдау үшін осы операцияның қателерін ең төменгі мәнге дейін жеткізуге мүмкіндік беретін арнайы әдістемелер жасалған. Бұл әдістемелер, әдетте тиісті аналитикалық стандарттарға немесе сынаманы таңдауға арналған арнайы нұсқауларға енгізілген. Бұндай материалдардан негізгі сынама алудың кең таралған түрі, бұл анализденетін заттың барлық көлем бойынша әр жерінен жүйелі түрде біркелкі алынуы.

Сынама алу қателігі – зат түйіршіктерінің мөлшері өскен сайын және сынама мөлшері азайған сайын өседі. Сондықтан,

сынама өте аз мөлшерде алынатын анализдеу әдістері (микроанализ) үшін сынаманы өте жоғары дәрежеде гомогендеу керек. Егер анықталатын компонент сынаманың өте азғантай бөлігін құраса және сынамадағы жеке компоненттердің тығыздықтары әртүрлі болса, сынама алу қиындай түседі. Сынаманы алмас бұрын анализденетін затты жақсылап араластыру керек. Анализ жасау үшін алдымен сынаманы азайтып алу керек. Сонымен қатар, сынаманы жақсылап ұсақтау қажет.

Орташа сынаманың мөлшерін мына теңдеу бойынша есептейді:

$$q=Khd^a$$

q – орташа сынаманың мөлшері, кг;

d – түйіршік диаметрі, мм.

Егер $d=0,1$ мм болса, онда $q=0,1H0,1^2 = 0,001$ кг = 1г.

Аналитикалық лабораторияға түскен негізгі сынаманың массасы салыстырмалы түрде үлкен болады. Сынаманы азайтуды бөлшектеу немесе кварталтау, шаршылау әдістері арқылы немесе механикалық бөлгіштердің көмегімен жүзеге асыруға болады. Оларды арнайы диірменде немесе басқа арнайы ұсақтағыштарда ұсақтайды және орта сынаманы автоматтандырылған сынама алғыштың көмегімен де алуға болады.

Кварттау кезінде сынаманы төртбұрыш түрінде жайып қояды да, төрт үшбұрышқа диагоналдарымен бөледі. Демек, екі қарама-қарсы бөліктерді лақтырып тастайды, ал қалған екеуін қосады, тағы да ұсақтайды, содан кейін тағы кварталтайды, яғни 4 бөлікке бөледі және екі қарама-қарсыларын лақтырып тастайды. Осындай жолмен алынған орта сынама бірнеше он шақты массадан 1 кг дейінгі материалдың ұсақталған түріне байланысты, тиісті елеуіш арқылы қалдықсыз еленеді және берік тығыны бар шыны ыдысқа салынады. Талдау үшін алдын ала алынған үлгінің бірнеше сынамасы ағаттық ступкада қосымша уқаланады. Металдық үлгінің орта сынамасы бұрғылап немесе станокта жоңқасын алумен таңдалады. Бөлшектеуді, яғни кварталтауды сақина және конус тәсілдері арқылы іске асырады.

Бұдан басқа да тәсілдері бар. Шаршылау кезінде сынаманы сызғыштың көмегімен тегіс және таза жерге тегістеп жаяды, содан соң шахматтық реттегі квадраттардан сынама алады. Егер сынаманы саусақпен сипап немесе уқалап көргенде, оның түйіршіктері қолға білінбейтін болса, онда ол сынаманың жақсы ұсақталғанының белгісі. Анализ жасау үшін анализденетін сынаманың қатты не сұйық күйіндегі белгілі мөлшерін дәл өлшеп алу керек.

Барлық жағдайда орта сынаманы таңдау үлкен ұқыптылықты қажет етеді, егер анализденетін материалдың орташа сынамасы оның шынайы құрамын емес, кездейсоқ құрамын құраса, анализ нәтижесі өз құндылығын жояды. Фундаменталдық В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендаль және тағы басқалардың «Бейорганикалық анализ бойынша практикалық басшылығында анализденетін заттың сынамасын таңдау, кей жағдайда анализ операциясына қарағанда маңызды болып табылады деп тұжырымдаған. Мысалы, бастапқы шикізат компоненттері жөнінде қате немесе толық емес мәлімет берілсе, сынаманы таңдау кезінде пайда болған қателер нәтижесінде технологиялық үдеріс кезінде кедергілер туғызуы мүмкін.

Дайындалған орта сынамадан анализ үшін қажетті нақты үлгіні аналитикалық таразыда өлшеп алады. Сынамада анықталған компоненттің құрамы мен сандық өлшемдеріне сүйене отырып, нақты үлгінің шамамен алынатын массасын алдын ала анықталатын компоненттің сынамадағы мөлшерін және қолданылатын сандық өлшеулердің ерекшеліктерін ескере отырып есептеп алады. Мысалы, гравиметриялық анализде нақты үлгінің массасын құрышталған тұнбаның массасы 0,05 – 0,3 грамм болатындай етіп есептеп алады. Массаны азайтқан сайын өлшеудің салыстырмалы қателері өседі, ал тұнба массасының өсуі ешқандай артықшылық бермейді, керісінше анализдің ұзақ уақытқа созылуына әкеліп соғады. Аналитикалық нұсқауларда әдетте үлгінің массасы немесе оны есептеу жолдары көрсетіледі. Ауада құрғақ, яғни гигроскопиялық емес сынаманы өлшеу аса бір сақтықты қажет етпейді. Гигроскопиялық сынаманы өлшеу кезінде қажет болатын сақтық шаралары аналитикалық нұсқауларда көрсетіледі.

1.3. Сынаманы ыдырату (ажырату), еріту

Бұл операцияны жүргізу кезінде сынаманың барлық анықталатын компоненттерін түгелдей ерітіндіге ауыстыруға тырысып және еріту кезіндегі қыздыруды немесе тағы да басқа операцияларды орындағанда компоненттерді жоғалтып алмау керек.

Қатты заттың нақты үлгісін еріту үшін әдетте сынаманы минералды қышқылдармен құм немесе су моншасында қыздыру арқылы өңдейді. Көбінесе қышқылдар қоспасы, мысалы «патша сұйығын (концентрленген тұз және азот қышқылдарының қоспасы) немесе қышқыл мен тотықтырғыштың (сутегінің асқын тотығы мен бромның) қоспасы немесе (кейде) қышқылдар мен тотықсыздандырғыш қоспасы жиі қолданылады. Сынаманың негізгі компоненттері алдын-ала алынған мәліметтерден белгілі болғанда еріткішті таңдау оңай болады. Мысалы, көптеген сульфидті кендерді өңдеуде алдымен тұз қышқылын қосып қыздырады, содан соң азот қышқылымен тұз қышқылының жаңа үлесін қосады. Ыдыратуды көбінесе сынамаға күкірт қышқылын қосып қыздырумен аяқтайды. Кеннің құрамындағы қорғасын, мыс және тағы басқа да металдар осылайша анықталады. Егер де күкіртті анықтау қажет болса, онда сульфидті сульфатқа дейін тотықтыру үшін және күкірттің өзін күкіртті сутек түрінде жоғалтпас үшін сынаманы концентрлі азот қышқылы түтінімен, кейде бромның қоспасымен өңдейді.

Сурьма, мышьяк, германий және кейбір басқа элементтерді анықтауда бастапқы сынаманы тұз қышқылымен өндемеуге және тұзқышқылды ерітінділерді қыздырмауға тырысады. Егер бұл элементтерді анализдеуді қыздырусыз жүргізу мүмкін болмаса, онда хлоридтердің ұшып кетуінен туындайтын шығынды болдырмас үшін кері тоназытқышты қолданады.

Еріту кезінде сирегірек қышқылдардың тотықсыздандырғыштық қасиеттерін де қолданады. Бұндай жағдай, яғни тұз (хлорлы сутек) қышқылын қолдану

пиролюзитті (MnO_2) және тағы басқа да тотыққан кендерді ерітуде қолданылады. Бұнда пиролюзиттің нақты үлгісін тұз (хлорсутек) қышқылымен бос хлордың бөлінуі тоқтағанша өндейді. Сынаманың құрамында табиғи органикалық қосылыстардың болуы бейорганикалық анализдің жүруін қиындатады. Органикалық заттар анықталатын элементтермен комплекстер түзуі мүмкін, бұндай комплекстер тұнбаның түзілуіне кедергі келтіреді немесе басқа да аналитикалық операциялардың тиімділігін төмендетеді. Сонымен, анализді жүргізу үшін әдетте сынаманың органикалық бөлігін толық бұзу қажет болады. Бұзуды «құрғақ немесе «ылғалдың әдістермен жүзеге асырады. «Құрғақ әдіске сынаманы от жалынында, муфелді пеште, түтікті пеште құрыштап қыздыру, оттек ағынында немесе «жарылғыштаң өртеу жатады. Ылғалды әдіс бойынша өртеу кезінде сынаманы ұзақ уақыт бойы концентрлі азот қышқылымен немесе азот қышқылы мен күкірт қышқылының қоспаларымен, кейде тотықтырғыш (хлорат, перманганат және тағы басқалар) қоса отырып өндейді.

Кейбір материалдарды, мысалы, силикаттарды, отқа төзімді түрлі тау жыныстары мен тағы басқаларын ыдырату кезінде сынаманы толық еріту үшін оны тек еріткішпен өңдеу жеткіліксіз болады. Мұндай жағдайда сынаманы ыдырату (ажырату) үшін әр түрлі балқытқыштар арқылы балқытуды қолданады. Қарапайым балқытқыш ретінде сілтілік металдардың қосылыстарын, яғни олардың карбонаттарын, бораттарын, пероксидтерді, гидроксидтерді және тағы да басқа сілтілік балқытқыштарды немесе гидросульфаттарды, пиросульфаттарды және одан да басқа қышқылдық балқытқыштарды қолданады. Балқыту кезінде әдетте анализденетін зат ыдырайды, бұл кезде сынама компоненттері ауадағы оттегімен тотығады. Балқытқыштың тотықтырғыштық әсерін күшейту үшін оған кейде нитраттар, хлораттар немесе басқа да тотықтырғыштарды қосады.

Балқытқышты таңдау анализденетін сынаманың құрамына байланысты болады. Силикаттар, фосфаттар және тағы да басқа тотыққан минералдарды әдетте натрий карбонаты немесе натрий мен калий карбонаттарының қоспасымен балқытады.

Танталаттарды, ниобаттарды және көптеген оксидтерді пиро-сульфатпен балқытады. Бұлардан да басқа балқытқыштарды қолданады. Кейде оксидпен немесе қорғасын карбонатымен, висмуттың негізгі нитратымен, бор қышқылымен және т.б. балқыту тиімді болады. Сынаманы ыдыратуға көп жағдайда аралас тәсілдерді қолдануға тура келеді – алдымен алынған сынаманы қыздырады және қышқылмен өңдейді, содан соң ерімей қалған қалдықты қолайлы балқытқышпен балқытады. Балқытылғаннан кейін сынама массасы суда немесе сұйытылған минералды қышқылдарда оңай ериді.

1.4. Бөлу және концентрлеу

Анализденетін сынамада анықталатын компонентпен қатар бөгде немесе кедергі жасайтын заттар болады, олар қажетті элементті тікелей анықтауда қиындық туғызады.

Егер ерітіндіден бірнеше компонентті анықтау керек болса, онда аналитикалық міндеттің орындалуы да қиындай түседі. Анализденетін компонентті күрделі қоспалардан бөліп алу үшін әртүрлі бөлу әдістерін қолданады. Бөлу әдісін анықталатын қосылыс пен кедергі келтіретін элементтердің физика-химиялық қасиеттеріне байланысты таңдайды. Тәжірибеде бөлудің химиялық, физика-химиялық және физикалық әдістері қолданылады. Бөлудің химиялық әдістері заттардың ерігіштіктерінің әртүрлі болуына және тұнба алу реакциялары мен аз еритін қосылыстардың еруіне негізделген. Кедергі келтіретін компоненттерді қолайлы лигандпен берік комплексті қосылысқа айналдыру арқылы олардың әсерін бүркемелеу өте тиімді тәсіл болып табылады. Бұл кезде анықталатын компонент комплекс түзбейді немесе комплекс түзілген жағдайдың өзінде оның тұрақтылығы өте төмен болады. Мысалы, темір (III) едетте фторидпен жиі бүркемеленеді.

Тәжірибеде бөлудің экстракция, ионды алмасу, хроматография, электрохимиялық процестер және т.б. сияқты тәсілдері кеңінен қолданылады.

Бөлу әдісін микроөлшерлерді концентрлеуде де қолданады. Осы кезде алынған концентраттағы анықталатын компо-

менттің құрамы бірнеше рет артады, сөйтіп анықтау шегі айтарлықтай төмендейді.

1.5. Сандық өлшемдер

Сандық өлшемдерде аналитикалық сигналдың қанықтығын анықтайды, яғни анализденетін компоненттің құрамына немесе мөлшеріне байланысты болатын қасиетінің сандық мәні өлшенеді. Гравиметриялық анализде аналитикалық сигналдың қанықтығы ретінде кептірілген немесе құрышталған тұнбаның массасы алынады, ал титриметрияда – реакцияға жұмсалған ерітіндінің көлемі, фотометрияда – ерітінді түсінің қанықтығы (оптикалық тығыздық) және тағы басқалар алынады. Сандық өлшем нәтижелері бойынша сынамадағы анықталатын элементтің құрамын байланыс теңдеуін қолданып есептейді. Байланыс теңдеуі аналитикалық сигналдың қанықтығы (өлшенетін шама) мен анализденетін компоненттің құрамы немесе саны арасындағы сандық байланысты көрсетеді:

$$P=f(c)$$

P – аналитикалық сигналдың қанықтығы; c – концентрация. Функционалдық байланыстың түрі аналитикалық сигналдың ерекшеліктерімен анықталады. Байланыс түзу сызықты, логарифмдік және т.б. болуы мүмкін. Байланыс теңдеуі ретінде теориялық негізі бар қатынастарды да, сонымен қатар сигнал қанықтығы мен концентрация арасындағы эмпирикалық жолмен табылған қатынастарды да қолдануға болады.

Талдау нәтижелерін есептеу – бұл анализдің қорытынды кезеңі. Нәтижелерді есептеу жеңіл теңдеулерді қолдануға негізделген және айтарлықтай қиыншылықтар тудырмайды. Дегенмен, бұл кезең үлкен ұқыптылықты талап етеді, өйткені есептеудегі қателеде басқа анализ операцияларын орындаудағы ұқыпсыздық, дұрыс орындамау және немқұрайлылықтар жалған нәтижеге әкеледі. Анализ нәтижесін есептеумен қатар, алынған мәндердің де қателерін есептеу қажет, өйткені кез келген өлшеу нәтижесінің қатесі анықталып, белгілі болған кезде ғана оның нақты құндылығы болады.

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. Қандай сынаманы негізгі деп атайды және оларға қандай талаптар қойылады?
2. Орта сынама деген не? Қатты және металдық үлгінің орта сынамасын қалай алады?
3. Кварттау деген не? Оны қандай мақсатпен қолданады?
4. Анализденетін сынаманы ерітіндіге айналдырудың қандай негізгі әдістері бар? Анализ кезінде сынаманы еріту әрдайым керек пе?
5. Қандай жүйелерді анализдеген кезде ерітіндіні кері тоназытқышты қолдану арқылы қыздырады?
6. Бейорганикалық анализді жүргізген кезде сынаманың органикалық бөлігін қандай әдістермен жояды?
7. Қандай жағдайда сынаманы балқытады? Аналитикалық лабораторияларда қандай балқытқыштарды қолданады?
8. Аналитикалық сигналдың қанықтығы деген не?
9. Қандай сынаманы анализдеген кезде тотықтырғыштық қасиеті бар қышқылдарды қолданады?
10. Неліктен кейбір жағдайларда анализге алынатын сынаманы еріту анализдің өзін орындауға қарағанда маңыздырақ болады?

2-ТАРАУ

АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯНЫҢ МЕТРОЛОГИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

Метрология (грекше *metron* – өлшеу және *logos* – ұғым, ілім, ғылым) – өлшеу туралы, өлшеудің әдіс-тәсілдері туралы ғылым. Метрологияның әртүрлі ғылым салаларындағы, соның ішінде химиялық анализдегі маңызы өте зор. Химиялық анализ метрологиясы стандарттауда, өнеркәсіпті интенсификациялауда, өнімнің сапасын жоғарылатуда, қоршаған ортаны қорғауда және т.б. маңызды орын алады.

Химиялық анализ – күрделі және көп сатылы үдеріс. Кез-келген нысанның анализін мынадай кезеңдерге бөлуге болады: мақсатты айқындау, әдіс пен анализ жобасын таңдау, сынаманы таңдау, сынаманы анализге дайындау, өлшеу жүргізу, өлшеу нәтижелерін өңдеу. Мұндай бөлу шартты: әрбір кезең салыстырмалы түрде күрделі болуы және көптеген жеке сатылардан тұруы мүмкін. Осы тарауда біз химиялық анализ әдісін таңдау мен өлшеу нәтижелерін өңдеуді, сонымен бірге «өлшеу кезеңінің кейбір жалпы ережелерін қарастырамыз.

Химиялық анализдің негізгі мақсаты – зат мөлшерін анықтау, сондықтан, анализ кезеңдерін қарастырудан бұрын осы оқулықта қолданылатын зат мөлшерінің өлшем бірліктері мен концентрацияны белгілеу жолдарын келтірсек.

2.1. Зат мөлшерінің өлшем бірліктері және концентрацияны өрнектеу жолдары

Зат мөлшерінің өлшем бірліктері. *Моль.* Зат мөлшерінің өлшем бірлігі ретінде бір моль қабылданған. Бұл 0,012 кг көміртегінде қанша атом болса, сонша *шартты бөлшегі* , яғни

құрамында $6,02045 \times 10^{23}$ шартты бөлшегі бар зат мөлшері. Шартты бөлшек молекула, ион, электрон немесе бөлшектер тобы (мысалы, функционалды топ, молекуланың бөлігі, ассоциат, радикал және т.б.) болуы мүмкін. Бір сөзбен айтқанда, шартты бөлшек – кез-келген дискретті материалды бірлік. Кейбір шартты бөлшектер шын мәнінде кездесетін болса (H_2 молекуласы, IO_3^-), кейбіреуі шартты түрде болады (ерітіндідегі NaCl молекуласы, молекуланың жартысы, ерітіндідегі протон саны). Сондықтан шартты бөлшектердің «моль бірлігі қолайлы және әдетте микрообъектілердің мөлшерін өрнектеу үшін қолданылады.

Заттың моль санын n символымен белгілейді. $n(\text{H}^+) = 1,0 \times 10^{-6}$ жазылуы $6,02 \times 10^{23} \times 10^{-6}$ протонды білдіреді; $n(\text{HCl}) = 0,01$ моль – HCl шартты бөлшектерінің $6,02 \times 10^{23} \times 0,01$ молі; $n(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05$ моль – $1/5\text{KMnO}_4$ шартты бөлшектерінің $6,02 \times 10^{23} \times 0,05$ молі; $n(e) = 1$ моль – $6,02 \times 10^{23}$ электрон. Химиялық анализ практикасында мұндай мәлімет сирек қажет болады.

Молярлы масса (M) – бұл 1 моль заттың массасы. Егер массасы m зат берілген болса, онда $M = m/n$. Молярлы массаның өлшем бірлігі г/моль^{-1} . Саны жағынан молярлы масса салыстырмалы молекулалық массаға тең, яғни бөлшектегі барлық атомдардың қосынды массасының көміртегі атомының $1/12$ массасына қатынасына тең. Салыстырмалы молекулалық масса – мөлшерсіз шама, оны элементтердің атомдық массаларының кестесі бойынша оңай есептеуге болады.

Молярлы көлем (V_0) – бұл қалыпты жағдайдағы 1 моль заттың көлемі. Әдетте бұл шаманы газдар үшін қолданады, бұл жағдайда $V_0 = 22,4 \text{ л/моль}^{-1}$.

Молярлы заряд (Q) – бұл 1 моль заттың жалпы заряды. Бір зарядты бөлшектер үшін $Q = 96485 \text{ Кл/моль}^{-1}$ (число Фарадея, F), z – зарядты бөлшектер үшін $Q = zF$.

Концентрацияны белгілеу жолдары. Аналитикалық химияда көбінесе заттың белгілі бір көлемдегі мөлшерімен, яғни концентрациясымен жұмыс істеу керек болады. Әсіресе бұл ерітіндідегі заттар үшін маңызды. Көлемнің өлшем бірлігі 1 литрге (л) тең болатын кубты метр (м^3) немесе кубты дециметр (дм^3).

Молярлы концентрация c – еріген заттың моль санының ерітінді көлеміне қатынасы. Бұл термин шартты бірліктердің кез-келген түріне (атомдар, иондар, молекулалар, молекулалардың бөлігі және т.б.) қатысты. Молярлы концентрация (моль/дм³ немесе моль/л) – бұл 1 литр ерітіндідегі еріген заттың моль санын (молін) өрнектейді және көбінесе M деп белгіленеді. Мысалы, $c(\text{HCl})=0,1$ моль/л немесе $c(\text{HCl})=0,1 M$; $c(1/5\text{KMnO}_4)=0,05$ моль/л немесе $0,05M (1/5\text{KMnO}_4)$.

Сонымен, молярлы концентрация – M : 1 дм³ (л) ерітіндідегі еріген заттың моль саны – n_A немесе 1 см³(л) ерітіндідегі заттың

ммоль саны: $n(\text{моль}) = \frac{m(z)}{M(x)}$; $n(\text{ммоль}) = \frac{m(z)}{M(x)}$. Бұндағы $M(x)$

– молярлық масса, яғни 1 мольдің массасы. $m = n \cdot M(x)$; A заты

үшін $m(A) = n_A \cdot M(A)$. Мысалы: 0,2M H₂SO₄:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,2M = 0,2 \text{ моль} / \text{л}$$

Бір мольдің массасы: $M(\text{H}_2\text{SO}_4)=98,08$ г/моль. $m(x) = M \cdot M(x)$; $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2$ моль/л · 98,08г/моль=19,6 г/л

Шартты бірліктердің молярлы концентрациясын бұрын нормальды концентрация деп атайтын және N деп белгілейтін. Қазіргі кезде бұл терминді көп қолданбайды. Нормальды концентрация – N : 1дм³ (л) ерітіндіде еріген заттың моль-эквивалент саны (n_3) немесе 1см³ (мл) ерітіндіде еріген заттың ммоль-эквивалент саны.

Эквивалент. Қосылыстағы шартты бірліктер арасында стехиометриялық деп аталатын белгілі қатынастар болады. Мысалы, NaCl молекуласында натрийдің бір атомына хлордың бір атомы келеді, Na₂CO₃ молекуласында екі протон бір CO₃²⁻ бөлшегімен байланысқан. Реакцияланушы бөлшектер арасында да стехиометриялық қатынас орнайды, мысалы:



реакциясында A затының a шартты бөлшегі B затының b шартты бөлшегімен реакцияға түседі. Осыған сәйкес, $a \geq b$ шарты орындалған кезде A затының бір бөлшегі B затының b/a

бөлшектеріне эквивалентті. b/a қатынасын В затының эквивалент факторы деп атайды және $f_{э\text{кв}}(\text{В})$ деп белгілейді. Мысалы:



реакциясында $f_{э\text{кв}}(\text{I}_2)=1/2$, ал эквивалент $1/2 \text{ I}_2$ бөлшегі болып табылады.

Қышқылды – негіздік реакцияларда эквивалент – осы реакцияда сутегінің бір ионымен байланысатын, оны ауыстыратын немесе бөліп шығаратын шартты бөлшек. Тотығу – тотықсыздану реакцияларында эквивалент – осы реакцияда бір электронды қосып алатын немесе беріп жіберетін шартты бөлшек.

Реакцияға байланысты бір заттың эквиваленті әртүрлі болуы мүмкін. Мысалы:



реакциясында натрий карбонатының эквиваленті – Na_2CO_3 шартты бөлшегі ($f_{э\text{кв}}=1$). Ал



реакциясында $f_{э\text{кв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1/2$, ал эквивалент $1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ шартты бөлшегі болып табылады.

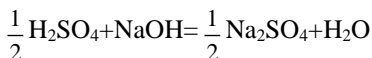
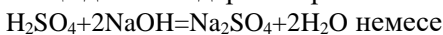
Заттар бір бірімен өздерінің эквиваленттеріне байланысты реакцияласады – бұны Дальтонның еселік қатынас заңы дейді. Бұл заң аналитикалық химияда барлық сандық есептеулерде қолданылады, әсіресе титриметриялық анализ әдістерінің негізін құрайды. Практика жүзінде жеке эквиваленттермен немесе химиялық актпен ғана емес, бөлшектердің үлкен бірлігімен жұмыс істейді. Бұл жағдайда заттар арасындағы стехиометриялық қатынастар заттар мөлшерінің мольдік қатынасы түрінде болады:

$$n(\text{A}):n(\text{B})=a:b.$$

Эквиваленттік фактор – берілген реакцияда реальды заттың қандай үлесі 1 сутегі атомына (не $1\bar{e}$ -ға) эквивалентті екенін көрсететін сан. Эквиваленттік фактор мына теңдеу бойынша анықталады: $n_3 = \frac{m}{M_3}$.

Мысалы, мына $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ реакция бойынша NaOH-тың эквиваленттік факторы бірге тең.

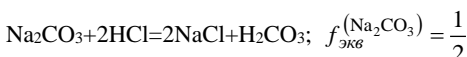
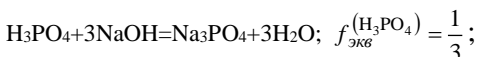
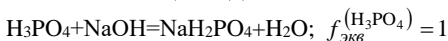
Басқа да мысалдар келтірсек:



H_2SO_4 -тің моль·экв $\frac{1}{2}$ – ге тең болады, яғни $f_{экв} = \frac{1}{2}$;

1 моль·эквиваленттің массасы мына теңдеумен анықталады: $M_3(A) = f_{экв}(A) \cdot M(A)$.

$f_{экв}$ мәні жүретін әрбір химиялық реакцияның теңдеуіне байланысты анықталады:



Концентрацияны өрнектеудің басқа да әдістерін қарастырсақ.

Массалық концентрация – еріген зат массасының m_s ерітінді көлеміне V қатынасы, массалық концентрацияның өлшем бірлігі $кг\bar{д}м^{-3}$ немесе $кг\bar{л}^{-1}$, сонымен бірге еселік бөлшектік бірліктер. Бір миллилитрдегі заттың грамымен өрнектелген массалық концентрацияны *титр* деп атайды. Классикалық анализ әдісінің бірі титриметрияның аталуы осы терминмен байланысты.

Титр – T әрпімен белгіленеді, оның өлшем бірлігі: мг/мл немесе г/мл. Ерітінді титрі мына теңдеумен анықталады: $T = \frac{m}{v}$;

Бұндағы, m – еріген заттың массасы, v – ерітіндінің көлемі.

Молярлы концентрация: $C_M = \frac{m(A)}{M(A)}$ бұндағы $M(A)$ – молярлы масса, яғни 1 мольдің массасы. Осыдан $m = M \cdot M(A)$

$$\text{Сонда: } T = \frac{m}{V} = \frac{M \cdot M(A)}{1000};$$

Яғни титрді молярлы концентрация арқылы да табуға болады. Осы сияқты, титрді нормальды концентрация арқылы да табу жолы бар. $M = N \cdot f_{\text{экв}}$ екенін білеміз.

Олай болса:

$$T = \frac{N \cdot f_{\text{экв}} M(A)}{1000} \text{ немесе } T = \frac{N \cdot M_{\text{Э}}}{1000};$$

Титрі белгілі болған жағдайда M не N – концентрацияларды да осы теңдеуден табуға болады.

$$C_n = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{Э}}(A)}; \quad M = \frac{T \cdot 1000}{M(A)}$$

Кей жағдайда жұмысшы ерітіндінің анықтайтын зат арқылы титрі – $T_{\text{ж/А}}$ беріледі, бұл анықтайтын заттың 1 мл жұмысшы ерітіндімен (титрантпен) әрекеттесетін грамм мөлшері.

$$\text{Мыс: } T_{H_2SO_4/CaO} = 0.004678 \text{ г/мл}; \quad T_{\text{ж/А}} = \frac{m_A}{V_{\text{ж}}}; \quad T_{H_2SO_4/CaO} = \frac{m_{CaO}}{V_{H_2SO_4}}$$

$$\text{немесе } T_{H_2SO_4/CaO} = \frac{C_{nH_2SO_4} \cdot M_{\text{Э}}(CaO)}{1000}. \text{ Олай болса:}$$

$$C_{nH_2SO_4} = \frac{T_{H_2SO_4/CaO} \cdot 1000}{M_{\text{Э}} CaO};$$

Яғни жалпы түрде:

$$T_{\text{ж/А}} = \frac{C_n \cdot M_{\text{Э}}(A)}{1000}; \quad m_A = V_{\text{ж}} \cdot T_{\text{ж/А}}$$

Көлемдік концентрация – еріген заттың көлемінің ерітінді көлеміне қатынасы.

Көп жағдайда ерітіндінің немесе басқа нысанның құрамын заттың жалпы мөлшеріндегі компоненттің үлесі түрінде өрнектейді. Өрнектеудің мұндай жолының қолайлы болуы

нысанның агрегатты күйіне тәуелді еместігінде. «Үлес» компонент бөлшектері санының нысан бөлшектерінің жалпы санына қатынасын білдіреді. Таңдап алынған бірлікке байланысты молярлы (α), массалық (ω), көлемдік (φ) үлес деп бөлінеді:

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n}, \quad \omega = \frac{m_i}{\sum m}, \quad \varphi = \frac{v_i}{\sum v}, .$$

Үлесті пайызбен көрсетеді. Пайызбен көрсетілген массалық үлесті *проценттік* (пайыздық) *концентрация* деп атайды. Проценттік концентрация $C\%$; $\omega\%$ – деп белгіленеді. Заттың өте аз мөлшерін бағалау үшін миллиондық үлесті – *ppm*, миллиардтық үлесті – *ppb*, триллиондық үлесті – *ppt* қолданған қолайлы.

Бір мысал келтірсек. 1 литр итмұрын тұнбасындағы аскорбин қышқылының құрамы 5,5 мг. Аскорбин қышқылының құрамын массалық үлеспен көрсету керек.

Ерітіндідегі аскорбин қышқылының массалық үлесін (1 литрдің массасы 10^3 грамм екенін ескере отырып) табамыз:

$$\omega = \frac{5,5 \cdot 10^{-3}}{10^3} = 5,5 \cdot 10^{-6} .$$

Бұл сан есептеуге қолайсыз. Оны *ppm* немесе млн^{-1} бірлігіне ауыстырамыз:

$$5,5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6 = 5,5 \text{ млн}^{-1} .$$

Моляльдық – ерітіндінің масса бірлігіндегі (1кг) зат мөлшері. Моляльдықтың ерекшелігі температураға тәуелсіздігінде. Бірақ аналитикалық химияда бұл бірлікті сирек қолданады.

2.2. Анализ әдісін таңдау

Анализ әдісін таңдай отырып, ең алдымен анализдің мақсатын, сонымен бірге қандай мәселелерді шешу керектігін жете білу керек, қолдануға болатын әдістердің артық-

шылықтары мен кемшіліктерін бағалау қажет. Химиялық анализде шешілетін мәселелер күрделі және алуан түрлі.

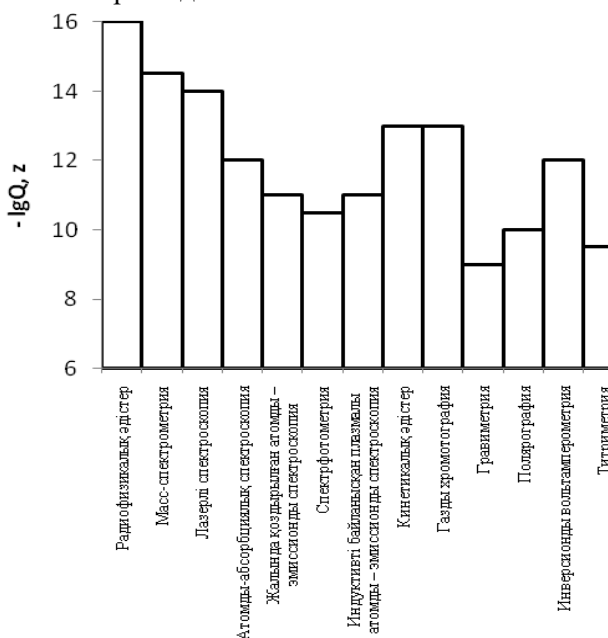
Қандай да бір әдісті таңдау кезінде назар аударуға тиісті факторларды қарастырудан бұрын, әдіс пен әдістеме түсініктерін талқылап алған дұрыс. *Әдіс* – бұл нақты нысан (объекті) мен анықталатын затқа қатыссыз анализдің негізін құрайтын принциптер жиынтығы; *әдістеме* – белгілі бір нысанды (объектіні) анализдеуге қажетті барлық шарттар мен операциялардың толық жазбасы. Мысалы, гравиметриялық анализ әдісінің негізін құрамында анықталатын компонент болатын қосылыстың массасын анықтау құрайды. Компонентті гравиметриялық әдіспен анықтаудың әдістемесіне мыналар кіреді: аз еритін қосылысты тұнбаға түсіру жағдайларын, тұнбаны ерітіндіден бөліп алу жолын, тұндырылған заттарды өлшеуге қолайлы, яғни тұнбаның өлшенетін түріне ауыстыруды сипаттап жазу. Нақты нысандағы компонентті анықтаудың әдістемесіне сынаманы таңдап алу мен оны анализге дайындау операциялары да кіреді (мысалы, үлгіні қолайлы ерітіндіде еріту және анықтауға кедергі келтіретін заттардың әсерін жою). Әдіс пен әдістемені таңдау кезінде назар аударатын негізгі факторларды қарастырсақ.

Компоненттің құрамы. Анализ әдісін таңдау кезінде анықталатын немесе ашылатын компоненттің мүмкін болатын мөлшерін ескеру қажет. Әсіресе үлгідегі компоненттің пайыздық құрамын, анализденетін ерітіндідегі концентрациясын ғана емес, анализге алуға болатын заттың мөлшерін де бағалаған маңызды.

Анықталатын компоненттің концентрациясы мен анализге берілетін үлгінің мөлшері кең аралықта өзгеруі мүмкін. Мыстың, никельдің, хромның өз құймаларындағы құрамы ондаған пайызды, ал кендер мен басқа металдардың құймаларындағы құрамы оннан бір және жүзден бір пайызды құрауы мүмкін. Сонымен бірге осы металдардың өсімдіктер мен тірі организмдердегі, тамақ өнімдеріндегі құрамын $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10^{-5}\%$ – бен, ал өте таза заттарда – $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-6}\%$ аралықтарында анықтау қажет. Анализге алынатын үлгінің мөлшері бір жағдайларда шектелмеуі мүмкін, ал басқа

жағдайларда (қанның, биомассалардың, космостық нысандардың анализінде) өте аз мөлшерде (миллиграмм немесе тіпті миллиграмның үлестері) болады.

Әдістің немесе әдістеменің *сезімталдығы* осы әдіс пен осы әдістеме арқылы анықтауға немесе ашуға болатын минимальды зат мөлшерімен анықталады. 2.1 – суретте кейбір анализ әдістерінің сезімталдықтарының салыстырмалы сипаттамасы берілген. Анықталатын мөлшердің төменгі шегі әдістің мүмкіндіктерін және бірқатар заттарды анықтаған кезде қол жететін ең жақсы нәтижені көрсетеді.



2.1 – сурет. Кейбір анализ әдістері үшін компоненттердің анықталатын мөлшерлерінің төменгі шегі ($-lgQ, z$)

Әдістің таңдамалылығы. Анализ жүргізген кезде әртүрлі нысандармен – өнеркәсіп және ауылшаруашылығы өнімдерімен, қоршаған орта нысандарымен, космостық нысандармен, қол-өнер өнімдерімен және т.б. жұмыс істейді. Осы кезде анализ әдісі мен әдістемесін таңдау анализдің мақсатымен ғана емес, сонымен бірге үлгінің қасиеттері және ерекшеліктерімен де

анықталады. Анализденетін нысанның физикалық қасиеттерін: агрегаттық күйін, ұшқыштығын, гигроскопиялығын, механикалық төзімділігін және т.б. ескеру қажет. Анализ әдісін таңдаған кезде үлгінің химиялық қасиеттерін білу және оларды ескеру өте маңызды. Көп жағдайда анализденетін нысанның матрицасы деп аталатын үлгінің түпкі негізінің химиялық қасиеттерін; үлгінің сапалық химиялық құрамын; анықталатын компоненттің және онымен бірге жүретін қоспалардың химиялық қасиеттерін білу және ескеру қажет.

Анализденетін нысанның түпкі негізінің және болжанған компоненттерінің химиялық қасиеттерін біле отырып, мүмкін болатын кедергілерді бағалай отырып, мүмкіндігінше ең *таңдамалы әдісті*, яғни берілген жағдайларда бірге жүретін басқа компоненттердің келтіретін кедергі әсерінсіз қажетті компонентті анықтауға немесе ашуға болатын әдісті таңдап алады. Химиялық әдебиетте «таңдамалылық терминімен бірге «селективтік» термині қолданылады. Егер әдістемелер немесе қолданылатын реакциялар тек қана бір компонентті табуға немесе анықтауға мүмкіндік беретін болса, оларды *спецификалық* деп атайды.

Компонентті анықтау немесе ашудың негізін құрайтын әдістің, әдістеменің және жеке реакцияның таңдамалылығы туралы айтуға болады. Ионметрия, атомды – абсорбциялық және ферментативті әдістер жоғары таңдамалылығымен сипатталады. Әдістемелердің негізін құрайтын көптеген реакциялардың да таңдамалылығы өте жоғары. Мысалы, кейбір органикалық реагенттермен комплексті қосылыстардың түзілуі, ферментативті және электрохимиялық реакциялар. Йодтың крахмалмен немесе аммоний ионын ашуда қолданылатын құрамында аммоний бар заттардың сілтілермен амиак газын бөле жүретін реакциясы да спецификалық реакциялар.

Химиялық анализдің әдістемесін анализ жүргізу шарттарын (ортаның рН, реагенттердің концентрациясы, еріткіш және т.б.) өзгерте отырып; кедергі жасаушы компоненттердің әсерін оларды реакцияға қабілетсіз түрге ауыстыра отырып бүркемелеу немесе оларды негізгі компоненттен бөле отырып (тұндыру, экстракция, хроматография) оның таңдамалылығын арттыруға

болады. Жоғары таңдамалы әдістеменің мысалы ретінде құрыштағы никельді оның диметилглиоксиммен түзетін аз еритін комплексті қосылысы түрінде тұндырып гравиметриялық әдіспен анықтауды келтіруге болады. Тұндыруды әлсіз аммиакты ортада жүргізеді, темірді шарап немесе лимон қышқылымен бүркемелейді.

Әдістер мен әдістемелерді қарастыра отырып, олардың әмбебаптығы – көптеген компоненттерді анықтау және ашу мүмкіндігі туралы айту керек. Әсіресе бір сынамадан бірден көптеген компонентті анықтау немесе ашу мүмкіндігі болуының, яғни көпкомпонентті жүйелердің анализін жүргізудің мәні өте зор. Әдістің жоғары таңдамалылығы және оның әмбебаптығы бір-біріне қайшы келмейді: көптеген әмбебап анализ әдістері жеке компоненттерді анықтаудың жоғары таңдамалылығымен ерекшеленеді, мысалы, хроматография, вольтамперометрияның кейбір түрлері, атомды-эмиссионды спектроскопия сияқты әдістер. Атомды-эмиссионды спектроскопия әдістерімен индуктивті байланысқан плазма мен квантометрлерді қолдана отырып бір сынамадан (бөлусіз) әртүрлі 25-30 элементтерді анықтауға болады.

Анализ дәлдігі – бұл әдістің немесе әдістеменің дұрыстығы мен қайталанымдылығын біріктіретін жиынтық сипаттама. Жоғары дәлдік туралы айтқанда нәтижелердің дұрыс және анализ мәліметтерінің шашырауы аз екендігі туралы сөз болады. Дәлдікті жиі анықтаудың пайызбен көрсетілген салыстырмалы қателігімен сипаттайды.

Анализдің дәлдігіне қойылатын талаптар әдетте анализдің міндеті және мақсаттарымен, нысанның табиғатымен анықталады. Үнемі жоғары дәлдікке ұмтылу міндетті емес. Мысалы, көптеген металлургиялық және химиялық өндірістердің ағымды бақылауы кезінде компоненттерді анықтауды 10-15% қателікпен жүргізуге болады. Негізгі компоненттің де және зиянды қоспалардың да құрамын нақты білу маңызды болған жағдайда (мысалы, фармацевтикалық және тамақ өнеркәсібінде), қателік 0,1-1% – дан жоғары болмау керек. Жартылай өткізгіштер үшін анықтаудың қателігі 0,1% – дан, мүмкін болса 0,01% – дан

төмен болу керек, өйткені бұл қосылыстардың физикалық қасиеттері олардың стехиометриялық құрамына тәуелді.

Гравиметриялық және титриметриялық әдістерді айтарлықтай дәл деуге болады, әдетте олардың дәлдігі сәйкесінше 0,05-0,2 және 0,1-0,5% болады. Заманауи әдістердің ішінде кулонометриялық әдіс әлдеқайда дәлірек. Бұл әдіс компоненттерді 0,001-0,01% қателікпен анықтауға мүмкіндік береді.

Әдетте химиялық анализдің дәлдігіне талаптарды технологтар, геологтар, медиктер, физиктер және т.б. қояды. Ал химик-аналитиктердің анализ жүргізген кезде қандай да бір дәлдікке жету қажеттілігі туралы өзіндік түсініктері болуы керек. Анықтаудың жоғары дәлдігін жөнсіз талап ету химиялық анализді ұзартады және қымбатқа түсіреді. Компоненттер қатарын анықтау дәлдігін 2 ден 0,2 %-ға жеткізгенде анализ уақыты 20 ретке артады. Дәлдікке деген талапты арттыру көбінесе күрделі және қымбат құралдарды қолдануды қажет етеді. Сонымен, дәлдігі жоғарырақ әдісті немесе дәлдігі төменірек әдісті таңдау зерттеушіден (әсіресе массалық химиялық анализ жүргізген кезде) жан-жақтылықты талап етеді.

Аналитикалық қызмет қамтамасыз ететін дәлдік мынадай болуы мүмкін: 1) болжамдалатын; 2) қажетті; 3) стандартталған; 4) іске асырылатын.

1. Болжамдалатын немесе ғылыми-негізделген дәлдік – бұл егер компоненттер мөлшерінің шектері, мысалы, өндірісте, зерттеу сатысында алынған деректерге сай көрсетілсе, аналитик дәлдігі де осындай шама болуын қамтамасыз етуі керек. Мысалы, белгілі бір элементтің өнімдегі мөлшерін 0,015%-н аспайтын шекте ұстану дұрыс екендігі анықталған десек. Аналитикалық қызмет анализ нәтижелерінің дәлдігін компонент мөлшерінің шектерін, зерттеу сатысында көрсетілген шекараларының дәлдігін ескере отырып қамтамасыз ету керек.

2. Қажетті немесе талап етілетін дәлдік. Жоғарыдағы мысалға қайта оралсақ; технологтар белгілі бір элементтің шекті мөлшерінің 0,015%-н аспайтын өнімді шығара алмай тек, шегі 0,025%-н аспайтын өнім шығаруы мүмкін. Дәл осы соңғы мәнді стандарт енгізу қажет болуы мүмкін. Өнімнің осы немесе басқа партиясының стандарт (немесе жеткізуші мен тұтынушының

арасындағы келісім) бойынша сараптауына мүмкіндік беретін дәлдік.

3. Өлшеулердің стандартталған (нормативтік) дәлдігі дегеніміз, нормативті құжаттарда бекітілген дәлдік. Бұлардың құрамында анализ нәтижелерінің дәлдігін реттейтін, толықтылығы әртүрлі, нормативтер бар.

4. Анализдің белгілі бір жағдайында іске асырыла алатын дәлдігі.

Егер бүкіл циклды басынан аяғына дейін, затты зерттеуден бастап оның өндірілуі мен қолданылуына дейін қарастырсақ, онда қолайлы күйі ретінде, дәлдіктердің барлық түрлері жақын болатын шамасы алынады: болжамдалатыны (затты зерттеу сатысында), қажеттісі (заттарға қойылатын талаптарды талқылаудың мәліметтері бойынша), стандартталғаны (нормативтік-техникалық құжаттарда бекітілген) және іске асырылатыны. Уәкілетті жақтардың өздеріне, мысалы, өндіруші мен тұтынушының арасындағы келісімі бойынша, іс жүзінде, сапалық химиялық анализ әдістемелерінің практикалық қолданылуын ескеріп, қол жеткізуге болатын дәлдіктің деңгейі негізінде, қателердің нормаларын орнатуға рұқсат етіледі.

Әдістің экспресстігі (тез орындалуы). Анализ әдісін немесе әдістеме тандаған кезде қойылатын талаптардың бірі ретінде экспресстікті, яғни анализдің тез орындалуын айтуға болады. Кейде анализ мақсаты бойынша экспрессті әдісті таңдау қажет болады. Мысалы, құрыштың 15-30 минутқа созылатын конвертерлі балкуы кезінде элементтердің мөлшерін бірнеше рет анықтайды, яғни анализ бірнеше минутқа ғана созылуы керек. Хирургиялық операциялар жасаған кезде, бірнеше минут ішінде аурудың қанындағы немесе тканьдағы биологиялық активті қосылыстың (мочевина, глюкоза, дәрілік препарат және т.б.) концентрациясын анықтау қажеттігі туындайды.

Анализді өте тез орындауға мүмкіндік беретін әдістер бар. Мысалы, атомды-эмиссионды спектроскопия әдістері квантометрлерді қолдана отырып, бірнеше секунд ішінде 15-20 элементті анықтауға мүмкіндік береді; ионометрия әдісінде ион-селективті,оның ішінде ферментті электродтарды қолданады,

мұндай электродтар компоненттің құрамын 0,5-1 минут ішінде анықтайды.

Анализдің құны. Әдісті таңдау кезінде, әсіресе сериялық және массалық анализдер жүргізген кезде *химиялық анализдің құны* үлкен роль атқарады. Химиялық анализ құнына қолданылатын құралдың, реактивтердің, аналитиктің жұмыс уақытының құны және кейде анализденетін сынаманың құны кіреді.

Әдістердің құны құралмен жабдықталулары бойынша әртүрлі болады. Титриметриялық, гравиметриялық, потенциометриялық әдістер неғұрлым арзанырақ. Құны жоғары құралдар, мысалы, вольтамперометрияда, спектрофотометрияда, люминесценцияда, атомдық абсорбцияда қолданылады. Анализдің нейтронды-активациялы әдісінде, масс-спектрометрияда, ЯМР- мен ЭПР-спектроскопияда, индуктивті байланысқан плазмалы атомды- эмиссионды спектроскопияда қолданылатын құралдардың құны әлдеқайда жоғары.

Анализдің құнын бағалай отырып реактивтердің бағасы мен қол жетімділігін; химик-аналитиктің қажетті біліктілігі мен оның бір компонентті анықтауға немесе ашуға жұмсайтын уақытын; әсіресе анализденетін нысан материалының өзі қымбат болған жағдайда (платиналық металдардың, алтынның құймалары мен кесектері) анализденетін сынаманың массасын да ескеру қажет.

Анализді автоматтандыру. Біртекті массалық анализдерді жүргізген кезде анализді автоматтандыруға мүмкіндік беретін әдісті таңдау керек. Анализді автоматтандыру көптеген қолмен жасалатын, қиын операцияларды автоматтандырып, аналитиктің жұмысын жеңілдетеді, сонымен бірге жекелеген операциялардың қатесін төмендетуге, анализ жүргізу жылдамдығын жоғарылатуға, анализ құнын төмендетуге, анализді қашықтықтан жүргізуге мүмкіндік береді.

Анализдің заманауи әдістерінде автоматтандыруға ұмтылу тенденциясы артып келеді. Анализді автоматтандыру үлкен шығын шығарғанымен, оны қолдану өндірісті автоматтандыру үдерісімен және өнім сапасын бақылауға деген талаптардың өсуімен негізделген.

Анализ әдістеріне қойылатын басқа талаптар. Анализ мақсаттары әдіс пен әдістемені таңдаған кезде ескерілетін жоғарыда келтірілген факторлардан басқа, әдіске басқа да спецификалы талаптар қоюы мүмкін. Мысалы, анализді үлгіні бұзбай жүргізу (деструктивті емес анализ) қолөнер өнімдеріне, археологиялық нысандарға, сот экспертизасының нысандарына зерттеген кезде қолданылады. Мұндай жағдайларда, жиі анализді рентгенфлуоресцентті және ядролы-физикалық әдістерді қолдана отырып жүргізеді.

Металл кесектерінің микрофазаларын, дақтарды, геологиялық және археологиялық үлгілердің химиялық анализі кезінде; пленкалардың қабатты анализі кезінде; қолжазбалардағы, сот экспертизасының нысандарындағы дақтар мен штрихтардың құрамын анықтаған кезде **локальды анализ** қажет болады. Мұндай анализ кезінде әдістің жаңа сипаттамасын – *кеңістіктік таралу мүмкіндігін* енгізеді, яғни үлгінің жақын орналасқан бөлшектерін ажырату қабілеті. Кеңістіктік таралу мүмкіндігі анализ кезінде бұзылатын ауданның диаметрі және тереңдігімен анықталады. Локальды анализдің заманауи әдістері қол жеткізетін ең жоғары кеңістіктік тарлу мүмкіндігі беттік қабат бойынша 1мм, ал тереңдік бойынша 1мм-ге дейін болады. Локальды анализде рентгенспектралды әдістерді (электронды-зондты микроанализатор), лазерлі қоздырылған атомды-эмиссионды спектралды әдістерді, масс-спектрометрияны қолданады.

Заманауи аналитикалық химияның маңызды мақсаттарының бірі – химиялық анализді қашықтықтан жүргізу (дистанционды анализ). Мұндай мәселе космос нысандарын анализдеген кезде, әлемдік мұхиттың түбін зерттегенде, радиоактивті немесе адам денсаулығына зиянды басқа да заттарды зерттеген кезде туындайды. Қашықтықтан анализ жүргізу мәселесін жиі ядролы-физикалық, массспектрометриялық және басқа әдістерді қолдану арқылы шешеді.

2.3. Аналитикалық сигнал, оны өлшеу

Үлгіні таңдау мен дайындау кезеңінен кейін химиялық анализдің келесі кезеңі басталады. Бұл кезеңде компонентті ашуды немесе оның мөлшерін анықтауды жүзеге асырады. Ол

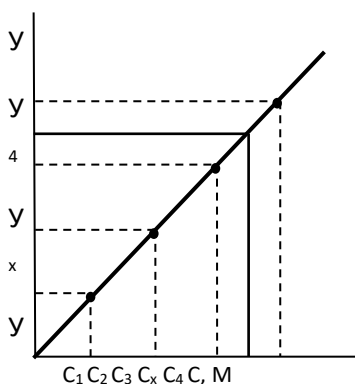
үшін аналитикалық сигналды өлшейді. Жекелеген жағдайларда құрамды тікелей анықтау мүмкін болады. Мысал үшін, гравиметриялық әдісте кейде анықталатын компоненттің массасын тікелей өлшейді, мысалы элементарлы күкірттің немесе көміртегінің. Ал көптеген әдістерде *анализдің соңғы кезеңінде аналитикалық сигнал ретінде анықталатын компоненттің құрамымен функционалды байланысқан физикалық шаманың орташа өлшемін алады*. Бұл ток күші, жүйенің ЭҚК, оптикалық тығыздық, сәулелені қанықтығы (интенсивтігі) және т.б. болуы мүмкін.

Қандай да бір компонентті табу қажет болған жағдайда әдетте аналитикалық сигналдың – тұнбаның, бояудың және спектрдегі сызықтың пайда болуын тіркейді. Компоненттің мөлшерін анықтаған кезде аналитикалық сигналдың шамасы – тұнбаның массасы, ток күші, спектр сызығының қанықтығы (интенсивтігі) өлшенеді. Одан кейін аналитикалық сигнал – құрам функционалды тәуелділігін: $y=f(x)$ қолдана отырып компонент құрамын есептейді. Аналитикалық сигнал – құрам функционалды тәуелділігін: $y=f(x)$ есептеу әдісімен немесе тәжірибелік жолмен анықтайды және оны формула, таблица немесе график түрінде де беруге болады. Бұл кезде құрам анықталатын компоненттің абсолютті мөлшерімен, яғни мольмен, масса бірліктерімен немесе соған сәйкес концентрациямен беріледі.

Аналитикалық сигналды өлшеген кезде анықталатын компоненттің құрамының функциясы болатын тиімді аналитикалық сигналдың және фонның аналитикалық сигналының болуын ескереді. Фонның аналитикалық сигналы анықталатын компонент құрамында және ерітіндіде қоспалардың, еріткіштегі және үлгі матрицасындағы кедергі келтіретін компоненттердің, сонымен бірге өлшегіш құралдардағы «шулардың болуымен түсіндіріледі. Бұл шулардың анықталатын компонентке ешқандай қатысы жоқ, бірақ оның аналитикалық сигналына қабаттасады. Аналитиктің мақсаты фонның аналитикалық сигналының шамасын максималды түрде азайту және ең бастысы оның ауытқуын минималды ету. Әдетте фонның аналитикалық сигналын *бос тәжірибе* жүргізу арқылы ескереді.

Бос тәжірибеде анықталатын компоненттен басқа қоспалардың барлығы болады, тек анықталатын компонент қана болмайды. Осылайша химиялық анализдің барлық кезеңдерінен құрамында анықталатын компонент жоқ үлгі өткізіледі. Ал тиімді аналитикалық сигнал өлшенген аналитикалық сигнал мен фонның аналитикалық сигналының айырмасына тең болады.

Аналитикалық сигнал мен компонент құрамының арасындағы тәуелділікті негізге ала отырып, анықталатын компоненттің концентрациясын табады. Әдетте бұл кезде градуирленген график, стандарттар және қоспалар әдістерін қолданады.



2.2- сурет.
Градуирленген график әдісі.

Градуирленген график әдісі көбірек таралған. Бұл кезде аналитикалық сигнал-компонент құрамы координаттарында анықталатын компоненттің әртүрлі және дәл белгілі құрамдағы салыстырмалы үлгілерін қолдана отырып, график тұрғызады. Одан кейін, анализденетін үлгідегі аналитикалық сигналдың шамасын өлшеп, анықталатын компоненттің құрамын градуирленген график бойынша табады (2.2- сурет).

Стандарттар әдісінде компоненттің құрамы белгілі салыстыру үлгісіндегі (эталонды үлгі) және анализденетін сынамадағы аналитикалық сигнал өлшенеді: $y_{эт} = S c_{эт}$ және $y_x = S c_x$, мұндағы S – пропорционалдық коэффициент. Егер бірдей жағдайларда анықталған S шамасы алдын-ала белгілі болса, онда $c_x = y_x / S$ формуласы бойынша есептеу жүргізуге болады. Әдетте $y_{эт} / y_x = c_{эт} / c_x$ қатынасын қолданады, бұдан:

$$c_x = y_x c_{эт} / y_{эт}$$

Кейде екі эталонды үлгі қолданады, олардың біреуінде компоненттің құрамы анализденетін сынамадағы болжанған құрамнан аз, екіншісінде көп. Стандарттар әдісінің бұл вариантын кейде *шектелген ерітінділер әдісі* деп те атайды. Анықталатын компоненттің құрамын мына формуламен есептейді:

$$c_x = c_{эт,1} + \frac{(c_{эт,2} - c_{эт,1})(y_x - y_{эт,1})}{y_{эт,2} - y_{эт,1}}$$

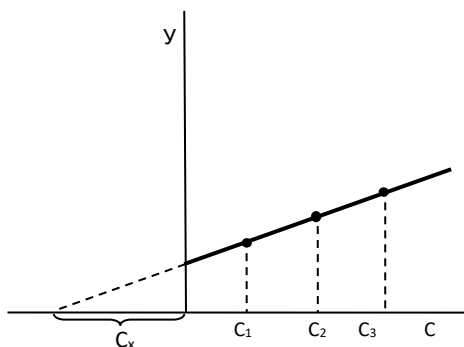
Компоненттің аз мөлшерін анықтаған кезде үлгі матрицасының аналитикалық сигналға әсерін ескеру қажет болған жағдайларда көбінесе *қоспалар әдісінің* есептеу және графиктік тәсілдерін қолданады.

Құрамды *есептеу әдісімен* анықтаған кезде анализденетін сынаманың ерітіндісінен екі аликвот алады. Олардың біреуіне анықталатын компоненттің құрамы белгілі қоспасын қосады. Екі сынамадағы аналитикалық сигналды өлшейді – y_x және $y_{x+қоспа}$. Анықталатын компоненттің белгісіз концентрациясын мына формуламен есептейді:

$$c_x = \frac{y_x V_{қоспа} c_{қоспа}}{y_{x+қоспа} V_{қоспа} + (y_{x+қоспа} - y_x) V}$$

мұндағы $V_{қоспа}$ және $c_{қоспа}$ қосылған қоспаның көлемі мен концентрациясы, V – анализденетін сынаманың аликвоты.

Компонент мөлшерін графиктік әдіспен анықтаған кезде анализденетін сынаманың n аликвотын алады: 1, 2, 3, ... n . Содан соң 2, 3, ... n аликвоттарына анықталатын компоненттің белгілі мөлшерін біртіндеп көбейтетіндей етіп қосады.



2.3-сурет. Қоспа әдісі.

Барлық аликуоттарда аналитикалық сигналды өлшейді және аналитикалық сигнал–анықталатын компонент мөлшері координатында, қоспасыз аликуоттағы анықталатын компоненттің мөлшерін(1-ші аликуот) шартты түрде нөл деп алып график тұрғызады. Алынған түзуді абсцисса осімен қиылысқанға дейін экстраполяциялау арқылы координатың шартты нөлінің сол жағында орналасқан кесіндіні алады. Ол кесіндінің таңдап алынған масштабындағы және өлшеу бірлігіндегі шамасы анықталатын компоненттің іздеп отырған мөлшеріне (c_x) сәйкес келеді (2.3-сурет).

Стандарттар әдісі мен қоспа әдісі пропорционалды градуирленген функция үшін қолдануға жарамды. Градуирленген график әдісінде сызықты және сызықты емес аналитикалық сигнал-мөлшер функциясы жарамды. Соңғы жағдайда экспериментальды мәліметтердің саны көбірек болуы керек және компонент мөлшерін анықтау нәтижесінің дәлдігі төмендеу болады.

Экспериментальды мәліметтерді толығырақ қанағаттандыратын градуирленген графикті тұрғызу үшін *ең кіші квадраттар әдісін* қолданады.

Химиялық анализде жиі анықталатын мөлшерлердің диапазонын, яғни берілген әдістемемен қарастырылған мәндер аумағын анықтау үшін тұрғызылған түзу сызықты градуирленген графиктерді қолданады.

Компоненттің белгісіз мөлшерін анықтайтын барлық әдістерде $y=Sx$ функционалды тәуелділігін қолданады. *Сезімталдық коэффициенті S* (кейде оны жай ғана сезімталдық деп атайды) аналитикалық сигналдың компонент мөлшеріне сәйкес келуін сипаттайды. *Сезімталдық коэффициенті* – бұл берілген белгілі мөлшердегі градуирленген функцияның бірінші туындысының мәні. Түзусызықты градуирленген графиктер үшін – бұл түзудің көлбеу бұрышының тангенсі (2.2-сурет):

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{c_2 - c_1} = \frac{y_3 - y_2}{c_3 - c_2}$$

Сезімталдық коэффициенті S неғұрлым үлкен болған сайын, бірдей аналитикалық сигнал алу арқылы анықтауға және ашуға болатын компоненттердің мөлшері соғұрлым аз болады. S жоғары болған сайын аналитикалық сигналды дәлірек өлшеуге болады және заттың бірдей мөлшерін дәлірек анықтауға болады. Сондықтан химиялық анализдің жаңа әдісін немесе әдістемесін жасаған кезде зерттеуші, сезімталдық коэффициентті жоғарылату үшін концентрлеу, құралдарды жетілдіру, жаңа реагенттерді жасау сияқты әртүрлі тәсілдерді қолданады.

Барлық қаралған әдістерде салыстыру үлгілерін (эталондарды), яғни компоненттің дәл анықталған мөлшері бар үлгілерді, сынамаларды, ерітінділерді қолданады. Салыстыру үлгілерін қолданатын әдістер – химиялық анализдің салыстырмалы әдістері деп аталады. Аналитикалық химияда абсолютті әдістер көп емес – мысалы, гравиметрия әдісі, тура кулонометрия әдісі, радиохимиялық әдістердің кейбір түрлері.

Салыстырмалы әдістер үшін салыстыру үлгілері құрамы белгілі, химиялық таза, тұрақты заттардан (стандартты заттар) дайындалады. Бұл жағдайда анықталатын компоненттің мөлшерін стандартты заттың химиялық формуласы арқылы табады. Мейлінше сенімді нәтижелерді салыстыру үлгісі ретінде *стандартты үлгілерді* қолдану арқылы алуға болады. Стандартты үлгілер – бұл арнайы дайындалған, құрамы мен қасиеттері дәл анықталған және арнайы мемлекеттік метрологиялық мекемелермен ресми түрде аттестацияланған материалдар.

Химиялық анализ жүргізген кезде *бір ғана анықтаумен* шектелмейді, бірдей жағдайларда бір сынама үшін бірнеше параллелді анықтаулар (әдетте 3-5) жүргізеді. Параллелді анықтаулардың орташа нәтижесін *анализ нәтижесі* деп атайды және \bar{c} немесе \bar{x} деп белгілейді. Анализ нәтижесінің анықталатын компоненттің шынайы мөлшерінен ауытқуын анықтаудың *қателігі* деп атайды.

Компонент мөлшерін табу немесе анықтаумен қатар алынған нәтиженің дәлдігін, өлшеу қателерін бағалау да өте маңызды.

2.4. Химиялық анализдің қателері. Қателер классификациясы

Әрбір жеке әдістің теориялық және практикалық мәселелеріне қателердің пайда болу көздерін талдауды кіргізу қажет, себебі әрбір әдіске өзіндік ерекшеліктер тән.

Қателердің пайда болу жағдайлары мынадай: 1) сынаманың алу кезінде; 2) сынаманы анализге дайындау кезінде; 3) сигналдардың пайда болуы, берілуі және тіркелуі кезінде; 4) анықталатын компоненттердің мөлшерін бағалау кезінде. Қателер кез-келген өлшеулерге серіктес болып келеді. «Қатен деген ұғымның қарапайымдылығы мен дағдылы нәрсе болуына карамастан, оны теориялық жағынан ұғыну өте күрделі және өлшеудің қолданылу мақсаттары үшін оның маңызы өте зор.

Әрбір анализдің нәтижесі ($X_{\text{өліш.}}$) екі құрамдас бөліктен тұрады: нақты мәннен ($X_{\text{нақ.}}$) және анализ қатесінен ($К$):

$$X_{\text{өліш.}} = X_{\text{нақ.}} + К$$

Анализдің қатесі деп анализ нәтижесінің өлшенетін ақиқат мәннен ауытқуын айтады.

Қатені бірнеше жолмен классификациялауға болады. Қатені көрсету тәсіліне байланысты абсолютті және салыстырмалы деп, байқалу сипатына байланысты – систематикалық (жүйелі) және кездейсоқ, параллельді түрде жүргізілген анықтау нәтижелерін өңдеу тәсіліне байланысты – орташа арифметикалық және орташа квадраттық деп бөледі.

2.1-кесте

Кездейсоқ және жүйелі қателердің салыстырмалы сипаттамасы

Жүйелі қателер	Кездейсоқ қателер
<p>1. Белгілі себептерден туындайды немесе оның себептерін химиялық анализ рәсімін жіктеп қарастыру арқылы анықтауға болады.</p>	<p>1. Анықталмаған, көзге түсетіндей себебі жоқ, басқаша айтқанда, себептері көп болғандықтан, анализдің жалпы нәтижесіне олардың әрқайсысының тигізетін әсері болмашы ғана. Жекелеп қарастырудың мағынасы жоқ. Бақылауға көнбейтін айнымалыларды тудырады, аспаптар мен сезім мүшелерінің мүмкіндігі төмен болуынан пайда болады.</p>

2. Аналитик үшін маңызды.	2. Үлкен кездейсоқ қате салыстырмалы дұрыс нәтижелермен қабаттаса жүруі мүмкін.
3. Мәні бойынша тұрақты немесе белгілі заңдылық бойынша өзгереді. Анализ нәтижелеріне оң не теріс қосынды болатын жүйелі қате кіруі мүмкін.	3. Жалпы кездейсоқ қате абсолюттік мәні бойынша да, таңбасы бойынша да тұрақты емес. Оның абсолюттік мәні неғұрлым көп болса, ықтималдығы соғұрлым аз.
4. Бағалануы: есептелген, әлде эксперимент қою арқылы алынған түзетуді енгізу арқылы немесе жүйелі қатені тудыратын себепті жою арқылы.	4. Ықтималдықтар теориясы негізінде қарастырылады, кездейсоқ шаманың үлестірім функциясымен сипатталады. Бағалау үшін математикалық статистика әдістері қолданылады.

2.2-кесте

Қателерді «п-варианттан тұратын таңдама үшін есептеудің әдістері бойынша топтау»

Қатенің түрі	Математикалық өрнек
1. Абсолюттік қате	$\bar{x}_i - X_{\text{ақиқ}}$, мұндағы \bar{x}_i - алынған мән, $X_{\text{ақиқ}}$ - ақиқат мән.
2. Салыстырмалы қате	$\frac{\bar{x}_i - x_{a \text{ и}}}{x_{a \text{ и}}}$
3. Салыстырмалы пайыздық қате	$\frac{\bar{x}_i - x_{a \text{ и}}}{x_{a \text{ и}}} \cdot 100$
4. Ауытқу – d а) Абсолютті ауытқу d_i	$\bar{d}_i = x_i - \bar{x}$ Мұндағы \bar{x} – орташа мән
б) Орташа ауытқу, \bar{d}	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$
5. Орташа квадраттық а) Дисперсия (V немесе S^2)	$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}$
б) Жеке бірлікті анықтаудың стандартты ауытқуы S_{x_i} немесе S (ОКА – орташа квадраттық ауытқу; ОҚҚ – орташа квадраттық қате).	$S_{x_i} = S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$
с) S_x - орташа нәтиженің	

<p>стандартты ауытқуы (арифметикалық орта мәннің ОҚҚ-і) d) салыстырмалы стандартты ауытқу S_i</p>	$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{S^2}{n}}$ $S_i = \frac{S_{x_i}}{\bar{x}} = \frac{S}{\bar{x}}$
--	--

Анализдің абсолютті қатесін Δx_i деп белгілейді, оны мына теңдеумен анықтайды:

$$\Delta x_i = x_i - \mu,$$

бұндағы, x_i – анализ нәтижесі, μ – анализденетін компоненттің сынамадағы ақиқат мөлшері.

Абсолютті қатенің өлшенетін ақиқат мәнге қатынасын анализдің салыстырмалы қатесі дейді.

Әдетте салыстырмалы қатені пайызбен, кейде бірлік үлесімен де көрсетеді:

$$\frac{\Delta x_i}{\mu} \cdot 100 = \frac{x_i - \mu}{\mu} \cdot 100\%$$

Анализденетін компоненттің сынамадағы ақиқат мәні анализ нәтижесінде қатенің болуына байланысты белгісіз болып қалады. Тәжірибеде есептеу барысында ақиқат мәннің орнына шын мәнінде болатын мәнді қолданады, ол бірнеше параллельді анықтаулардың орташа арифметикалық мәніне тең болады.

Өлшеу қатесі көптеген факторларға байланысты болады: қолданылатын құрылғылардың қандай дәлдік класына жататындығына, өлшеу әдістемесіне, байқаушының индивидуальды (жеке) қабілеті мен ерекшеліктеріне және т.б.

2.4.1. Жүйелі қателер

Анализдің қайталап өлшегенде тұрақты болып қалатын немесе белгілі бір заңдылыққа сәйкес өзгеретін қатесін систематикалық (жүйелі) қате деп атайды.

Жүйелі қатенің таңбасы бір тәжірибеден екіншіге ауысқанда өзгермейді. Жүйелі қате нәтижені тек қана төмендетеді немесе тек қана жоғарлатады.

Жүйелі қателердің пайда болу себептері мен олардың көздері алуан түрлі болады. Байқалу сипатына байланысты

жүйелі қатені бірнеше түрге бөлуге болады – тұрақты, прогрессивті (қарқынды) және басқалары. Жиі кездесетін түрі – тұрақты жүйелі қателер, олардың мәндері ұзақ уақыт бойы сақталады.

Прогрессивті (қарқынды) қателер үздіксіз өседі немесе кемиді. Пайда болу себептеріне байланысты жүйелі қателерді инструментальды қате, әдістің қатесі, субъективті қате және т.б. деп бөледі.

Инструментальды (аспаптық немесе құралдық) қате анализ барысында әртүрлі құралдар мен құрылғыларды қолданумен байланысты болады. Аналитикалық тәжірибеде қолданылатын құралдар мен құрылғылар дәлдіктің белгілі бір класымен сипатталады, көп жағдайда инструментальды қатені дәлдігі жоғары класқа сәйкес келетін құрал не құрылғыны қолданып төмендетуге болады. Инструментальды қатенің көзі ретінде дәлденбеген салмағы әртүрлі гирлерді, калибрленбеген өлшем ыдыстарын, спектрофотометрдің призмасының қозғалуын, фотоэлементте қараңғылаушы токтың пайда болуын және т.б. айтуға болады. Көбінесе бұндай қателерді калибрлеу кезінде немесе құрылғының көрсетулерін басқа дәлдігі жоғары құрылғының нәтижесімен салыстыру арқылы алынған түзету крэффиценттерін енгізіп мейлінше төмендетуге болады.

Құрылғылардың тозуы, ескіруі және істен шығуы әдетте сырт көзге байқалмайды, сондықтан олардың жұмысқа қабілеттігін белгілі деңгейде ұстап тұру үшін оларды тексеруден өткізеді және градуирлейді. Құралдар мен құрылғыларды тексеруден өткізу заңды түрде және метрологиялық қызмет орындарының қатысуымен іске асырылуы тиіс.

Әдістің қатесі анализденетін жүйенің қасиетіне, яғни тұндыру немесе жуу кезіндегі тұнбаның ерігіштігіне, қосарланатұнуға, фотометрленетін ерітінділердің уақыт бойынша тұрақсыздығына, реакцияның толық жүрмеуіне және т.б. байланысты болады.

Сонымен қатар анықталатын компонентке кедергі әсер ететін қоспасы бар реактивті қолдануда жүйелі қатені тудырады. Реактивті алдын ала жақсылап тазарту жүйелі қатені нөлге дейін төмендетуге және жоюға мүмкіндік береді. Әдістемелік қателер

көп жағдайда байқалмай қалады. Оперативті және жеке, немесе субъективті қателердің маңызы зор, өйткені олар анализ барысында орындалатын операциялармен, әсіресе аналитиктің квалификациясымен және оның жеке қабілеттерімен байланысты. Мысалы, аналитиктің титрлеу кезіндегі индикаторлар түсінің ауысуын дәл анықтай білуі өте маңызды.

Әдетте, жүйелі қатені дер кезінде табу және оны ескеру міндетті. Жүйелі қатені табудың практикада кең тараған тәсілі анализді тәуелсіз әдіспен орындау, яғни бос тәжірибе жасау және стандартты үлгілер анализін орындау.

Бос тәжірибе кезінде көбінесе алынған нәтиже жүйелі қатені көрсетеді немесе дұрыс нәтиже алу үшін оның мәнін сынаманың аналитикалық сигналының мәнінен шегеріп тастайды.

Жүйелі қатені табудың қолайлы және жиі қолданылатын тәсілі стандартты үлгілер анализінің нәтижесін стандартты үлгінің паспорттағы мәндерімен салыстыру болып табылады. Стандартты үлгілер – бұлар әртүрлі материалдар, анықталатын элементтің олардың құрамындағы мөлшері жоғары дәрежелі дәлдікпен белгілі болады. Оларды әртүрлі аналитикалық әдістерде градуирленген графиктер тұрғызу үшін, анализдің дұрыстығын бақылау үшін және әртүрлі анализ әдістерінің объективті метрологиялық сипаттамаларын алу үшін және т.б. қолданады.

Стандартты үлгілерге белгілі талаптар қойылады. Олардың ішіндегі маңыздысы мыналар: эталондалған элементтер ақиқат мәннен өзгеше болмауы тиіс, стандартты үлгілердің паспорттары болуы тиіс, ұзақ уақыт сақтағаннан олардың құрамдары өзгермеуі тиіс, химиялық құрамы біркелкі және сынамаға сәйкес болуы тиіс.

Қара және түсті металдардың сенімді эталондары болады. Ал рудалар, минералдар, тау жыныстары және т.б. бойынша эталон дайындау мейлінше қиын, бұл олардың құрамдарының біркелкі болмауымен түсіндіріледі.

2.3-кесте

Жүйелі қателерді топтастыру

Түрі	Сипаттамасы	Себебі	Жою әдісі
1	2	3	4
I	Табиғаты белгі-	Айқын емес заңдылық-	Түзету шамасын

	лі, мәні белгілі немесе оларды есептеуге болады.	тардың байқалмай қалуы. Мысалдар: 1) температураның концентрацияға әсері; 2) индикаторлық кателер және т.б.	есептеу және кіргізу.
II	Табиғаты белгісіз, мәндері де белгісіз.	Әр түрлі: 1) <i>Аспаптық</i> : а) өлшеуіш ыдыстарды қолданғанда; б) салмақты өлшегенде; в) өлшеудің дәл болмауы; г) сигналдың дұрыс өңделмеуі; 2) <i>реактивтік</i> – реактивтер тазалығының қанағаттанарлықтай болмауы; 3) <i>әдістемелік</i> : әр алуан себептерден (реакцияның толық өтпеуі, тұнбаның толық бөлінбеуі, қосарлана тұну, ұшқыш қосылыстардың түзілуі және т.б.)	1) Эксперимент қою арқылы немесе анализ жасалып жатқанда: а) өлшеуіш ыдыстардың көлемін тексеру; б) таразыны салыстырып тексеру; таразы гирлерін эталонмен салыстыру; в) түрлі аспаптарды өзара салыстырып тексеру; г) математикалық әдістерді қолдану. 2) Бақылау тәжірибелері мен бос тәжірибелер өткізу. 3) Әр әдістеме үшін өзіндік ерекшелігі болады.
II	Табиғаты анықталмаған, мәні белгісіз (Курье моделінің F (p) қатесі кіреді)	Әр түрлі: 1) ыдыстан былғану; 2) температураның әсері; 3) уақыт әсері; 4) ылғалдың әсері; 5) жұмыс реті; 6) бөліп алу кезінде физика-химиялық процестердің бұзылуы; 7) анализденген объектінің өзіндік	Барлық операцияларды біртіндеп қайта қарастыру, реактивтерді, ыдыстарды, химик-аналитикті және т.б. алмастыру.

		ерекшеліктері; 8) оперативтік, жеке бастылық және т.б.	
--	--	--	--

2.4.2. Кездейсоқ қателер

Кездейсоқ қателердің белгілі бір таңбасы болмайды, «кездейсоқ деп аталуының өзі оның пайда болуында қандай да бір заңдылықтың байқалмайтынын көрсетеді. Кездейсоқ қателердің болуы параллельді жүргізілген анализдерде жүйелі қателерді болдырмау шараларын ескеріп, түзету коэффициенттерін қолданғанның өзінде де анализ нәтижелерінің бір-бірінен өзгеше болуымен түсіндіріледі. Кездейсоқ қателерді әдетте кездейсоқ құбылыс ретінде қарастырады және бұл қателерді ықтималдылық теориясы мен математикалық статистиканың негізінде өңдейді.

Анализдің қайталап өлшегенде кездейсоқ, яғни кенеттен пайда болған қатесін кездейсоқ қате деп атайды.

Кездейсоқ мәннің таңбасы өлшеулер сериясында тұрақты болып қалмайды және тәжірибеден тәжірибеге ауысқанда өзгереді.

Берілген жағдайда болжанған мәннен алдеқайда өзгеше болатын өрескел қатені ағаттықтар (секірмелі мәндер) деп атайды.

Ағаттықтар (секірмелі мәндер) – бұлар үлкен ауытқулар, анализдің көзге түсетін жаңсақтықтары, көбінесе олақтықтан, салақтықтан, дұрыс көңіл бөлмеуден немесе білімнің жетіспеушілігінен, аналитиктің жеке басының күзіретсіздігінен, кездейсоқтықтардың сәтсіз тоғысуынан туындайды. Олар әдетте аналитиктің дөрекі оперативті қателер жіберуінен болады, мысалы сүзу, құрыштау немесе өлшеу кезінде тұнбаның белгілі мөлшерін шашып алуы, яғни оның массасын жоғалтуы және т.б. Үйреншікті мысал ретінде студенттердің тамшуырды (пипетканы) дұрыс пайдаланбауын келтіруге болады. Ағаттықтар анализ нәтижесін бұрмалағандықтан, оларды анықтап алады және көбінесе есептен шығарып тастайды.

2.5. Анализ нәтижелерінің дұрыстығы, жинақтылығы, қайталанымдылығы, дәлдігі, орта мән және стандартты ауытқу

Дұрыстық – анализ өлшеулерінің сапасы, олардың нәтижелеріндегі жүйелі қатенің нөлге жақындығын бейнелейді.

Дұрыстықтың сандық бағалануы ретінде $\Delta = \bar{X} - X_{ақиқ}$ есептеледі, немесе, жеке нәтиже үшін:

$$\Delta = x_i - X_{ақиқ}$$

X_{ақиқ} (ақиқат мән) дегеніміз, «қайсы-бір шаманы сапалық және сандық жағынан мүлтіксіз сипаттайтын мән». Шартты ақиқат мән дегеніміз, «өлшенетін шаманың эксперименттік жолмен алынған және ақиқат мәнге соншалықты жақын болғандықтан, алға қойылған өлшеу мақсатында ақиқат мән орнына қолданыла алатын нақты мәні».

Өлшеу нәтижелерінің *жинақтылығы* (*ұқсастығы*) дегеніміз – бірдей жағдайда (бір ғана аналитиктің орындауында, бір ғана аспаптың, реактивтің, матрицаның, ортаның көмегімен ғана, уақыттың аз аралығында) жасалған өлшеулер нәтижелерінің бір-біріне жақындығын көрсететін өлшеу сапасы.

Өлшеулердің *қайталанымдылығы* дегеніміз – әртүрлі жағдайда (әртүрлі уақытта, әртүрлі орындарда, әртүрлі әдістер мен құралдардың көмегімен) орындалған өлшеулердің нәтижелерінің бір-біріне жақындығын көрсететін өлшеулер сапасы.

Өлшеулердің дәлдігі деп өлшеулер нәтижелерінің анықталатын шамасының ақиқат мәніне жақындығын көрсететін өлшеулердің сапасын айтады. Дәлдік жоғары болса, оған сәйкес қате де, яғни жүйелік қателе, кездейсоқ қателе аз болады. *Дәлдік* термині, әдетте, жалпылаушы термин ретінде қолданылады, ол жүйелі қателердің жойылуын немесе есепке алынуын және кездейсоқ қателердің азаюын бейнелейді: неғұрлым жалпы қате аз болса, соғұрлым дәлдік жоғары болады.

Анализдің компоненттің ақиқат мәніне өте жақын болатын және оны алмастыра алатын нәтижесін шынайы дәл мөлшер деп атайды.

Өлшелінген шаманың математикалық статистика бойынша неғұрлым дұрыс және мейлінше мүмкін болатын (ықтимал) мәнін оның математикалық күтімі береді. Математикалық күтім n дискретті өлшемдер сериясы үшін мына теңдеумен өлшенеді:

$$M(x) = \sum_{i=1}^n P_i x_i \quad (2.1)$$

бұндағы, x_i – i -ші өлшеу нәтижесі; P_i – оның ықтималдығы.

Тең нүктелік (дәлдігі бірдей) өлшемдер жағдайында

$$P_1 = P_2 = \dots = P_n = \frac{1}{n}$$

және (2.1) мынадай теңдікке көшеді:

$$M(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \bar{x}.$$

Демек тең нүктелік өлшемдер кезінде математикалық күту арифметикалық орташа ұғымымен сәйкес келеді.

x_i мәндерінің арифметикалық орташа шамадан \bar{x} ауытқулары квадраттарының қосындысы, x_i мәндерінің кез келген басқа шамадан ауытқулары квадраттарының қосындысынан кіші болады, яғни мына шексіздік орындалады:

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 < \sum_{i=1}^n (x_i - a)^2$$

бұндағы $a \neq \bar{x}$.

Орташа арифметикалық шама мен математикалық болжамның бір-бірімен сәйкес келуі гипотетикалық бас жиынтыққа жатады, яғни осы жағдайдағы мүмкін болатын өлшемдер жиынтығын құрайды. Осы өлшемдердің арифметикалық орта мәні басты орташа мән деп аталады. Аналитикалық химияда параллельді анықтаулар әдетте көп болмайды және алынған нәтижелердің жиынтығы таңдалған жиынтық немесе кездейсоқ жиынтық деп, ал кездейсоқ таңдалған нәтиженің орташа мәні – таңдалған орташа деп аталады.

Кездейсоқ таңдау кезінде өлшемдер санының өзгеруінен орташа арифметикалық шаманың өзгеруі де мүмкін екендігі белгілі. Бірақ ол математикалық болжамнан көп өзгере қоймайды, соған жуық болады. Таңдау көлемі кең болған сайын орташа арифметикалық шаманың мәні математикалық болжамға жақындай түседі.

Статистикалық анализ әдісі бойынша кездейсоқ таңдаулар нәтижесіне сүйене отырып, бас жиынтық параметрін бағалауға және сол арқылы сынамадағы компоненттің мейлінше ықтималды мәнін табуға болады.

Егер сынамадағы компонентті бір әдіспен параллельді анықтаулар нәтижесі x_1, x_2, \dots, x_n – болса, онда олардың орташа арифметикалық мәні мынаған тең болады:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.2)$$

Мысалы, қалайының қоладағы мөлшерін оның тиомочевинамен комплексі түрінде фотометриялық әдіспен төрт параллельді анықтау бойынша нәтижесі мынадай болса ($\omega_{Sn}\%$): 4,80; 4,65; 4,84; 4,61. (2.2) теңдеуіне сәйкес арифметикалық орташаның мәні төмендегідей болады:

$$\bar{x} = \frac{4,80 + 4,65 + 4,84 + 4,61}{4} = 4,725.$$

Есептеу қолайлы болу үшін әдетте санақтың бастамасын мүмкін болатын мәнге ығыстырады және есептеуде мына теңдеуді қолданады:

$$\bar{x} = A + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - A),$$

бұндағы A – еркін таңдалған мән, санақтың бастамасы осы мәнге ығыстырылады.

Мысал үшін $A=4,60$ тең деп алып, \bar{x} есептейміз:

$$\bar{x} = 4,60 + \frac{0,20 + 0,05 + 0,94 + 0,01}{4} = 4,725$$

Геометриялық орташа мән арифметикалық мәннен төмен болады. Бұл тәсіл дөңгелектеуге байланысты пайда болатын катені болдырмау мақсатында қолданылады. Кейбір жағдайларда студенттер компьютер немесе микрокалькуляторлар көмегімен есептеу барысында үтірден кейінгі сандарды түгел жазып алады. Алайда олай істеуге болмайды. Өйткені үтірден кейінгі сандар анализдің дәлдігін сипаттамайды. Орташа мәнді есептеу барысында және аралық есептеулерде үтірден кейін бастапқыда слынған нәтижелерден бір ғана таңбаға артық болатын сандарды ескерген дұрыс. Соңғы нәтижені ғана дөңгелектеп алуға болады. Дөңгелектеуді арнайы ережеге сәйкес жүзеге асырады.

Анализдің жекелеген нәтижелері $x_1, x_2, \dots, x_i, x_{\min}$ - нан x_{\max} - ға дейінгі белгілі бір аралығына таралады.

Бұл аралықты *рұқсат етілген айырмашылық* (құлаш – R) деп атайды. *Рұқсат етілген айырмашылық* та аналитикалық бақылаудың немесе оның сатыларының дұрыстығын тексеруге арналған негізгі метрологиялық сипаттамалардың қатарына жатады.

Жеке нәтиже мен орташа мәнің арасындағы айырмашылықты *кездейсоқ ауытқу* немесе жеке ауытқу не болмаса жәй ауытқу d деп атайды:

$$d_i = x_i - \bar{x} .$$

Кездейсоқ шаманың орташа мәнмен салыстырғандағы таралуы дисперсиямен S^2 сипатталады:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{f} \sum_{i=1}^n d_i^2 \quad (2.3)$$

бұндағы $f=n-1$ бос дәреже саны, ол тәуелсіз өлшеулер санымен анықталады.

Дисперсияның кателер теориясы үшін маңызды қасиеттерінің бірін мына теңдеу көрсетеді:

$$S^2(x+y) = S^2(x) + S^2(y), \quad (2.4)$$

яғни, кездейсоқ шамалардың дисперсиясы олардың әрқайсысының дисперсиясының қосындысына тең болады. Бұл, айталық, кездейсоқ шамалардың қосындысындағы қателерді есептегенде олардың дисперсиясын ескерген дұрыс деген сөз.

Алайда нәтижелердің таралуының сандық сипаттамалары үшін дисперсияны қолдану мүмкін емес, өйткені олардың өлшемдері анализ нәтижесінің өлшемдерімен сәйкес келмейді. Таралуды сипаттау үшін стандартты ауытқуды қолданады:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{f}} . \quad (2.5)$$

Бұл мәнді *орташа квадраттық* (немесе квадраттық) *ауытқу* немесе жеке нәтиженің *орташа квадраттық қатесі* деп атайды. Оны мына теңдеумен есептеуге болады:

$$\Delta S = \frac{S}{\sqrt{2(n-1)}} . \quad (2.6)$$

Осылайша, анализ нәтижесін өңдеу кезінде әдетте басты орташаны μ -ді емес, орташа таңдамалыны \bar{x} , таңдамалы стандартты ауытқуды емес таңдамалы дисперсияны, σ^2 -ты емес басты жинақтылықты сипаттайтын σ -ны анықтайды. Дегенмен кездейсоқ таңдаулардың нәтижесі басты жинақтылықтың параметрін анықтауға мүмкіндік береді.

Қайталанымдылықты бағалау үшін орта мәннің таңдамалы дисперсиясын

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \quad (2.7)$$

және стандартты ауытқуды немесе орташа нәтиженің орташа квадратты қатесін есептейді:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2.8)$$

2.5 – теңдеудің квадраттар қосындысын былайша түрлендіруге болады:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 &= \sum_{i=1}^n (x_i^2 - 2x_i\bar{x} + \bar{x}^2) = (x_1^2 + 2x_1\bar{x} + \bar{x}^2) + \dots + (x_n^2 + 2x_n\bar{x} + \bar{x}^2) = \\ &= (x_1^2 + \dots + x_n^2) - 2\bar{x}(x_1 + \dots + x_n) + (\bar{x}^2 + \dots + \bar{x}^2) = \sum_{i=1}^n x_i^2 - 2\bar{x} \sum_{i=1}^n x_i + n\bar{x}^2 \end{aligned}$$

Осыған 2.2 қатынасын қойсақ, онда:

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{2 \sum_{i=1}^n x_i}{n} \sum_{i=1}^n x_i + n \left(\frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n}. \quad (2.9)$$

Немесе қысқартып жазсақ:

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2 \quad (2.10)$$

2.10 – теңдігі қарапайым және алғашында практикалық есептеулер үшін қолайлы сияқты көрінеді. Алайда бұл теңдеу бойынша есептегенде екі үлкен мәннің арасындағы айырмашылық аз сияқты көрінеді де, сөйтіп анализдің дәлдігі бұрмаланады. Бұл әсіресе қарапайым дөңгелектеу жолымен алынған таңбасы бірнеше санға қысқарған \bar{x} мәндерін қолданғанда байқалады. 2.9 теңдеуінде дөңгелектенетін мәндер жоқ, сондықтан екі үлкен мәннің арасындағы айырмашылық эффектісі оншалықты байқалмайды. Сондықтан да практикалық

есептеулерде 2.9 теңдеуін қолданған тиімді болады. Бұл кезде дисперсияны есептеуге арналған теңдік мынадай түрге ие болады

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n}}{n-1} \quad (2.11)$$

және стандартты ауытқуды келесі теңдеумен есептеуге болады:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n}}{n-1}} \quad (2.12)$$

Орташа мәнді, дисперсияны және орташа нәтиженің стандартты ауытқуын есептесек (күйманың құрамындағы Рb-ды анықтағандағы (%)): 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,49.

2.3 – теңдігі бойынша $A=14,50$ болғанда

$$c = 14,50 + \frac{0,00 - 0,07 + 0,04 - 0,05 - 0,06 + 0,02 + 0,08 - 0,10 - 0,01}{9-1} =$$

$$= 14,50 - 0,0166 = 14,50 - 0,017 = 14,483$$

2.5 – теңдігіне сәйкес дисперсия мынаған тең болады:

$$S^2 = \frac{(0,017)^2 + (-0,053)^2 + (0,057)^2 + (-0,033)^2 + (-0,043)^2 + (0,037)^2 + (0,097)^2 + (-0,083)^2 + (0,007)^2}{9-1} = \frac{2,700 \cdot 10^{-2}}{8} = 3,375 \cdot 10^{-3}$$

2.11 – теңдігі бойынша S^2 – сандық мәні мынаған тең:

$$S^2 = \frac{(14,50)^2 + (14,43)^2 + (14,54)^2 + (14,45)^2 + (14,44)^2 + (14,52)^2 + (14,58)^2 + (14,40)^2 + (14,49)^2}{9-1} - \frac{(14,50 + 14,43 + 14,54 + 14,45 + 14,44 + 14,52 + 14,58 + 14,40 + 14,49)^2}{9-1} = 3,375 \cdot 10^{-3}$$

Бұл бұған дейін есептелген нәтижелермен сәйкес келеді және квадратты алмай тұрып, $(x_i - \bar{x})$ табуды қажет етпейді.

2.10 – теңдеуін қолданғанда S^2 орташа арифметикалық мәні дөңгелектеуге байланысты өзгереді:

$$S^2 = \frac{1887,9295 - 9(14,483)^2}{8} = 0,0142; (\bar{x} = 14,483 \text{ болғанда});$$

$$S^2 = 4,475 \cdot 10^{-3} (\bar{x} = 14,4833 \text{ болғанда});$$

$$S^2 = 3,488 \cdot 10^{-3} (\bar{x} = 14,48333 \text{ болғанда});$$

$$S^2 = 3,385 \cdot 10^{-3} (\bar{x} = 14,483333 \text{ болғанда}).$$

Келтірілген нәтижелерден дисперсияның осы жағдайдағы шынайы мәні тек орташа арифметикалық мәнді, яғни үтірден кейін 6 санды алғанда ғана дұрыс болатынын көруге болады, сондықтан 2.10 теңдігін қолданып жүргізілетін есептеулерге қарағанда 2.9 теңдігін қолданған дұрыс сияқты. Стандартты ауытқуды (квадраттық қатені) 2.5 – теңдігі арқылы есептейді:

$$S_x = \sqrt{3,375 \cdot 10^{-3}} = 0,05809$$

және 2.8 – теңдігі бойынша орташа нәтиженің стандартты ауытқуын анықталады:

$$S_{\bar{x}} = \frac{0,05809}{9} = 0,01936$$

Микрокалькуляторлардың қайсыбірінде, мысалы «Электроника МК-51ң статистикалық есептеу режимі қарастырылған. Олар $\sum x_i^2$, \bar{x} , S және x_i шамасын енгізу арқылы алынатын басқа да мәндерді алуға болады.

2.6. Қалыпты таралу

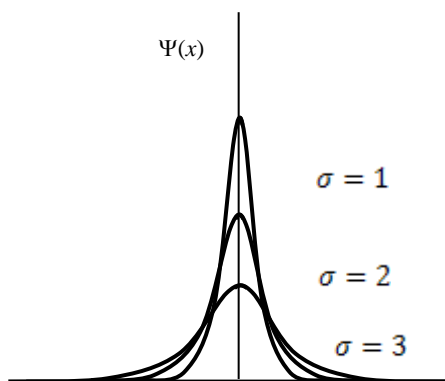
Экспериментальдық нәтижелерді талдай отырып, кіші қателермен салыстырғанда мәні үлкен болатын қателердің аз болатындығын байқауға болады. Сонымен қатар, байқаулар санын арттырған сайын таңбалары әртүрлі және мәндері бірдей қателер жиі кездеседі. Осы және бұдан да басқа кездейсоқ

кателердің қасиеттері қалыпты таралумен немесе Гаусс теңдігімен өрнектеледі:

$$y = \psi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.13)$$

бұндағы $\psi(x)$ – ықтималдылық жиілігі;
 x – кездейсоқ шаманың мәні;
 μ – басты орташа (математикалық күтім);
 σ – дисперсия.

2.4 – суретте аудандары бірдей болатын қалыпты таралу қисығы берілген. Суреттен стандартты ауытқу (дисперсия) үлкен болған сайын, қисықтың жалпақ дөңесті болатынын көруге болады. μ және σ шамалары таралу параметрлері деп аталады. Ықтималдылық жиілігі (2.13) теңдеуімен өрнектеледі.



2.4-сурет. Әртүрлі орташа квадратты қателіктер кезіндегі қалыпты таралу қисықтары

$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ коэффициентін таңдағанда кездейсоқ x мәнінің $-\infty < x < \infty$ интервалына түсу ықтималдығы бірге тең болатындай мәнін алады.

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = 1 \quad (2.14)$$

μ мен σ – ның кез-келген мәнінде 2.13 теңдеуі қисығымен және абсцисса өсімен шектелетін аудан бірге тең болады. Егер x_1 және x_2 мәндерін ордината өсіне салсақ, онда кездейсоқ x шамасының $x_1 < x < x_2$ интервалына түсу ықтималдығы төмендегідей

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx.$$

Есептеулер нәтижесі (2.14) теңдеуі бойынша $\mu - \sigma$ – дан $\mu + \sigma$ – ға дейінгі интегралы 68,3% – ауданын құрайды, $\mu \pm 2\sigma$ аралығында ол 95%, ал $\mu \pm 3\sigma$ аралығында интеграл таралу қисығы және абсцисса өсімен шектелетін ауданды түгел алады (99,7%). (2.14) теңдеуі бойынша интеграл x_i – нәтижесінің пайда болу ықтималдығы Р-ның $x \pm k\sigma$ ($x - k\sigma$ – дан $x + k\sigma$ – ға дейінгі) ауданда болатынын көрсетеді. Ықтималдылықтың бұл аралығын сенімді ықтималдылық немесе статистикалық сенімділік деп атайды, $\mu - k\sigma$ – дан $\mu + k\sigma$ -ға дейінгі интервалды сенімді интервал, ал интервал шекарасын – сенімді шекара дейді. Осылайша, $\mu - \sigma$ – дан $\mu + \sigma$ – ға дейінгі аралықтағы нәтижені алудың сенімді ықтималдығы 68,3% болады, яғни бұл аралықта барлық нәтижелердің 2/3 орналасады. $\pm 2\sigma$ аралығында мәндердің 95% орналасады, ал $\pm 3\sigma$ ауданында 99,7%, яғни нәтижелердің барлығы дерлік осы аралықта болады. Интегралдау аралығынан тыс болатын нәтиже алу ықтималдығы α - мен анықталады:

$$\alpha = 1 - P$$

Бұл шаманы мәндер ықтималдығының деңгейі деп атайды. Қалыпты таралуға негізделген қателердің классикалық теориясы астрономияда, геодезияда және т.б. бір мәннің көп нәтижесі алынатын есептеулерде кең түрде қолданылады. Алайда бұл тәсіл заттар анализінің нәтижесін өңдеуде тиімді болмай шықты, өйткені ол нәтиженің төмендеуіне әкеліп соқты. Сондықтан қатені анықтаудың ең тиімді және дұрыс тәсілі ретінде t - таралу, яғни Стьюдент таралу тәсілін айтуға болады. Бұл аз шамаларды статистикалық өңдеу болып табылады.

2.7. t - таралу

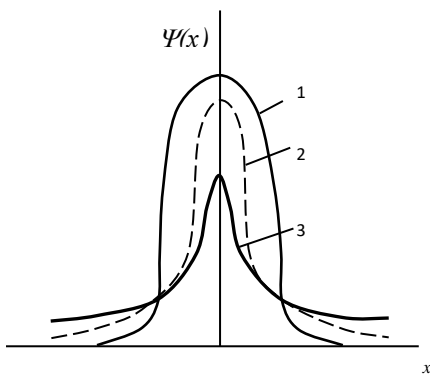
Таңдалған дисперсияның басты дисперсияға жақындатылу дәрежесі бос дәреже санына f байланысты болады, оны мына теңдікпен анықтайды:

$$f=n-1$$

бұндағы n – өлшеулер саны, ол параллельді сынамаларға тең болады.

Бос дәрежелер саны неғұрлым кіші болған сайын, соғұрлым таңдамалы дисперсияның S^2 басты дисперсияның σ^2 сенімді сипаттамасы болу мүмкіндігі төмен. Қалыпты таралу кезінде кіші қателерге қарағанда үлкен қателердің пайда болу ықтималдығы төмен. Сондықтан параллельді сынамалар санын азайтқанда үлкен қателердің пайда болу ықтималдығы да төмендейді. Бұны ескермеген жағдайда қатенің мәні төмендеп, нақты дұрыс мән алу мүмкін болмайды. Анықтаулар (параллельді сынамалар) санымен байланысты сенімсіздік Стьюденттің t -таралуы арқылы ескеріледі. Қалыпты таралуға қарағанда Стьюденттің t -таралуында кіші қателерден гөрі үлкен қателердің пайда болу мүмкіндігі көбірек деп қарастырылады.

Қалыпты таралу сияқты t -таралуда симметриялы және оның да максимумы абсциссаның қалыпты таралудағыдай мәнінде болады. Алайда t -таралудағы биіктігі мен ені сияқты сипаттамалары бос дәреже санына, яғни өлшемдер санына байланысты болады (2.5-сурет).



2.5-сурет. Таралу қисығы.
1- $f = \infty$; 2- $f = 7$; 3- $f = 3$

2.5- суреттен бос дәреже саны азайған сайын қисықтың аласарып, абсцисса осіне жақындай түсетінін көруге болады. $f \rightarrow \infty$ t -таралу қалыпты таралуға ауысады. Бұл айырмашылық $f \geq 20$ болғанда азайып, білінбей кетеді.

Егер қалыпты таралу жағдайында өлшемдер саны көп болғанда $\mu \pm 2\sigma$ сенімді аралығында сенімді ықтималдық 95% болса, онда өлшемдер саны аз болғанда сенімді ықтималдықтың

берілген мәні мынадай сенімді аралықта іске асады: $\bar{x} \pm t_{P,f} S_{\bar{x}}$.

Бұндағы $t_{P,f}$ - Стьюдент коэффициенті, ол қалыпты таралудағы, t -таралудағы және берілген P -дағы айырмашылықты ескереді.

t -ның индексі P бос дәреженің белгілі f мәніндегі ықтималдықты көрсетеді. 2.4- кестеде P мен f -тің әртүрлі мәндеріндегі Стьюдент коэффициенттері берілген.

2.4- кесте

Стьюдент коэффициенттері ($t_{P,f}$)

f	P				
	0,75	0,90	0,95	0,98	0,99
1	2,41	6,31	12,71	31,82	63,66
2	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
13	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
15	1,20	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,19	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,19	1,74	2,11	2,57	2,90

18	1,19	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
30	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,17	1,68	2,02	2,42	2,70
60	1,16	1,67	2,00	2,39	2,66
120	1,16	1,66	1,98	2,36	2,62
∞	1,15	1,64	1,96	2,33	2,58

f – тің аз мәнінде қалыпты таралу мен t -таралудың арасындағы айырмашылық айтарлықтай болады, мысалы, $f=3$ және $P=95\%$ $t_{p,f}=3,18$, ал оның қалыпты таралудағы мәні 2 болады. Орташа арифметикалық шаманың мүмкін болатын салыстырмалы қатесін (салыстырмалы ауытқуды) мына теңдеумен анықтайды:

$$Sr = \frac{t_{p,f} \bar{x}}{\bar{x}} = t_{p,f} \frac{S}{\bar{x} \sqrt{n}}$$

Берілген сенімді P ықтималдықтағы сенімді аралық мынаған тең:

$$\bar{x} \pm t_{p,f} \frac{S}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm \sigma \quad (2.15)$$

егер

$$\sigma = t_{p,f} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.16)$$

бұндағы σ берілген сенімді P ықтималдықтағы және бос дәреженің f санындағы анализдің мейлінше ықтимал қатесі.

Нақты мән, немесе басты орташа, $\bar{x} - t_{p,f} \frac{S}{\sqrt{n}}$ пен $\bar{x} + t_{p,f} \frac{S}{\sqrt{n}}$ арасында орналасады, бұл аралық сенімді шекара деп аталады. Бұл аралықтан тыс нәтиже алу ықтималдығының қаупі бірден өзгеше ($1-P$), сенімді аралықты сенімді ықтималдықпен сипаттайды және оны да бос дәреже саны сияқты көрсету міндетті. Анализ нәтижесінің сенімді интервалын әдетте 95% – дық сенімді ықтималдықпен есептейді.

(2.15) теңдеуінен анықтаулар саны n неғұрлым көп болған сайын, соғұрлым берілген сенімді ықтималдықтағы сенімді аралық кішкентай болады, яғни анализдің дәлдігі де соғұрлым жоғары болады. Мысалы, 95% – дық сенімді ықтималдықта екі параллельді анықтаулар үшін сенімді арлық (2.16) теңдеуіне сәйкес $\pm \frac{12,71}{\sqrt{2}}S = \pm 9S$, үш анықтау үшін $\pm \frac{4,30}{\sqrt{2}}S = \pm 2,5S$, төрт анықтау үшін $\pm \frac{12,71}{\sqrt{2}}S = \pm 9S$ және бес анықтау үшін $\pm \frac{2,78}{\sqrt{2}}S = \pm 1,24S$.

Осыдан, сенімді аралыққа және қатені азайтуға мейлінше тиімді әсер ететін параллельді анықтаулар саны 4-5 –ке дейін ғана, параллельді анықтаулар санын одан әрі өсірудің оншалықты әсері байқалмайды. Сондықтан төрттен көп параллельді анықтауларды тек арнайы жағдайларда ғана, мысалы, кейбір арбитражды анализдерде ғана жүзеге асырады.

2.8. Қосынды мен көбейтіндінің қатесі

Химиялық және аналитикалық есептеулерде көбінесе өлшенген мәндердің айырымын, олардың қосындысын, көбейтіндісін және т.б. қолданады. Мысалы, гравиметриялық анализдегі тұнбаның массасын, анықталатын компоненттің жарық жұтуын және т.б. осы жолмен анықтайды. Сондықтан айырымдағы немесе көбейтіндідегі қатені есептеудің тікелей практикалық мәні зор.

Ықтималдық теориясы бойынша кездейсоқ мәндердің дисперсиясына аддитивтілік қасиеті тән, стандартты ауытқуда бұндай қасиет жоқ. Сондықтан бірнеше мәндердің x_1, x_2, \dots қосындысы немесе айырымы мынаған тең болады:

$$S_{x_1 \pm x_2 \pm x_3}^2 = S_{x_1}^2 + S_{x_2}^2 + S_{x_3}^2.$$

Көбейтінді немесе бөлшек болған кезде салыстырмалы қателердің дисперсиясының қосындысы алынады:

$$\frac{S_{x_1 x_2 x_3}}{x_1 x_2 x_3} = \left(\frac{S_{x_1}}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{S_{x_2}}{x_2} \right)^2 + \left(\frac{S_{x_3}}{x_3} \right)^2 .$$

Қосындының немесе айырымның орташа квадраттық қателерін мынадай теңдеумен есептеуге болады:

$$S_{x_1 \pm x_2 \pm x_3} = \sqrt{S_{x_1}^2 + S_{x_2}^2 + S_{x_3}^2} .$$

Көбейтіндінің немесе бөлшектің қателері салыстырмалы қатенің дисперсиясы бойыншада есептеледі:

$$\frac{S_{x_1 x_2 x_3}}{x_1 x_2 x_3} = \sqrt{\left(\frac{S_{x_1}}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{S_{x_2}}{x_2} \right)^2 + \left(\frac{S_{x_3}}{x_3} \right)^2} \quad (2.17)$$

2.9. Өрескел қатені табу

Кейбір жағдайларда бірнеше параллельді анықтаулардың арасынан олардан мүлдем өзгеше және орташа арифметикалық мәннен де өзгеше болатын анализ нәтижесі байқалады. «Тым жоғары немесе «тым төмен нәтижені жай алып тастау анализ нәтижесін кәдімгідей орташа арифметикалық мәнді есептеуге қате мәлімет қосқан сияқты бұрмалауы мүмкін. Сондықтан өрескел қатені есептеу өте маңызды нәрсе. Өрескел қатені есептеу үшін анықтаулар саны өте көп болмағанда критерийін Q қолданады:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R} , \quad (2.18)$$

бұндағы x_1 – сенімсіздік тудырған және ерекшеленген мән; x_2 – оған көрші мән; R – мәндердің ауытқуы, қарастырылып отырған

қатардағы максималды және минималды x мәндерінің айырымы.

(2.18) теңдеуі бойынша есептелген Q –ды оның кестедегі берілген ықтималдық пен бос дәреже санындағы мәнімен $Q_{кесте}$ салыстырады. Бұндай мәндерді 2.5-кестесінен алуға болады. Егер $Q > Q_{кесте}$ болса, онда сенімсіздік тудырған мән өрескел қате болғаны және оны орташа арифметикалық мәнді есептегенде қолданбау керек.

2.5-кесте

$Q_{кесте}$ –нің сандық мәндері

f	P			f	P		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,99
2	0,89	0,94	0,99	6	0,43	0,51	0,64
3	0,68	0,77	0,89	7	0,40	0,48	0,58
4	0,56	0,64	0,76	8	0,37	0,46	0,53
5	0,48	0,56	0,70	9	0,34	0,44	0,48

Ал егерде $Q < Q_{кесте}$ болса, онда ол мән өрескел қате болып есептелмейді. Мысалы, қоланың құрамындағы қалайыны анықтағанда анализдің 5,10% Sn бар нәтижесі сенімсіздік тудырған, оның Q критерийі:

$$Q = \frac{5,10 - 4,84}{0,49} = 0,53$$

Ал $Q_{кесте}$ –нің $P=0,95$ және $f=4$ болғандағы мәні 0,64. Яғни 5,10% Sn бар нәтиже өрескел қате емес.

Күмән келтіретін жағдайларда және (2.18) теңдеуі бойынша есептелген Q –нің мәні $Q_{кесте}$ –ге жақын мән болса, онда стандартты ауытқуды есептеу арқылы өрескел қатенің бар жоғын анықтауға болады. Егер

$$|x_1 - \bar{x}| > 3 \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.20)$$

немесе

$$|x_1 - \bar{x}| > t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}} \sqrt{2} \quad (2.21)$$

болса, онда сенімсіздік тудыратын x_1 мәні өрескел қате болғаны. (2.20) теңдеуіндегі 3 коэффициентін кейде 4-ке ауыстырады.

Сонымен қатар V_{max} қатынасын есептеуге негізделген әдісте бар:

$$V_{max} = \left| \frac{x_1 - \bar{x}}{S} \right| \quad (2.22)$$

Егер (2.22) теңдеуі бойынша есептелген V_{max} мәні оның кестелік мәнінен жоғары болса, онда x_1 нәтижесі өрескел қате болғаны, сондықтан оны орташа мәнді есептегенде және одан басқа да есептеулерде қолданбаған дұрыс.

2.6-кесте

α мәнділік деңгейіндегі және n өлшемдер қатарындағы V_{max} мәндері

n	α				n	α			
	0,1	0,05	0,025	0,01		0,1	0,05	0,025	0,01
3	1,41	1,41	1,41	1,41	12	2,23	2,39	2,52	2,66
4	1,65	1,69	1,71	1,72	13	2,26	2,43	2,56	2,71
5	1,79	1,87	1,92	1,96	14	2,30	2,46	2,60	2,73
6	1,89	2,00	2,07	2,13	15	2,33	2,49	2,64	2,80
7	1,97	2,09	2,18	2,27	16	2,35	2,52	2,67	2,84
8	2,04	2,17	2,27	2,37	17	2,38	2,55	2,70	2,87
9	2,10	2,24	2,35	2,46	18	2,40	2,58	2,73	2,90
10	2,15	2,29	2,41	2,54	19	2,43	2,60	2,75	2,93
11	2,19	2,34	2,47	2,61	20	2,45	2,62	2,78	2,96

2.10. Екі орташа мәнді салыстыру

Аналитикалық практикада екі немесе одан да көп мәндерді салыстыру қажеттігі туындайды. Мысалы, бұл бір сынаманы екі түрлі әдіспен анықтағанда қажет. Бұндай жағдайда алдымен осы екі мәннің айырымы статистикалық маңызды ма жоқпа соны анықтап алған дұрыс. Оны F -критерийінің көмегімен жүзеге асырады:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (2.23)$$

Бұндағы S_1^2 - дисперсия мәнінен үлкен мән; S_2^2 - дисперсия мәнінен кіші мән, сондықтан F -критерийі қашанда бірден үлкен болады.

2.7-кестеде әртүрлі ықтималдық пен бос дәрежедегі F -критерийінің сандық мәндері берілген. Егер (2.23) теңдеуі

бойынша есептелген F -критерийінің мәні берілген ықтималдық пен бос дәрежедегі кестелік ($F_{кесте}$) мәндерден үлкен болса, онда дисперсиялар арасында белгілі айырым пайда болады. Егер, мысалы, қоланың құрамындағы қалайы анализінің бір сериясында алынған төрт анықтаудың ішінде дисперсияның мәні – 0,0132, ал басқа сериясында алты параллельді анықтаулардың дисперсиясы – 0,0262 болса, онда

$$F = \frac{0,0262}{0,0132} = 1,99.$$

2.7-кесте

P - ықтималдығына сәйкес F -критерийінің мәндері

f_i										
f_2	1	2	3	4	5	6	8	10	12	20
$P=0,95$										
1	161	200	216	225	230	234	239	242	244	248
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39	19,41	19,44
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78	8,74	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,91	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,68	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	4,00	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,57	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,28	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	3,07	2,93
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97	2,91	2,77

$P=0,99$										
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5981	6056	6106	6208
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,40	99,42	99,45
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91	27,49	27,23	27,05	26,65
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,80	14,54	14,37	14,02
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,27	10,05	9,89	9,55
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,10	7,87	7,72	7,39
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,84	6,62	6,47	6,15
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,03	5,82	5,67	5,36
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,47	5,26	5,11	4,89
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,06	4,85	4,71	4,41

$P=0,999$										
от 40000 до 600000										
1										
2	998	999	999	999	999	999	999	999	999	999
3	167	148	141	137	135	133	131	129	128	126
4	74,1	61,3	56,2	53,4	51,7	50,5	49,0	47,9	47,4	45,4
5	47,0	36,6	33,2	31,1	29,8	28,8	27,6	26,9	26,4	24,8
6	35,5	27,0	23,7	21,9	20,8	20,0	19,0	18,3	18,0	16,6

7	29,2	21,7	18,8	17,2	16,2	15,5	14,6	13,9	13,7	12,4
8	25,4	18,5	15,8	14,4	13,5	12,9	12,0	11,5	11,2	10,0
9	22,9	16,4	13,9	12,6	11,7	11,1	10,4	9,8	9,6	8,5
10	21,0	14,9	12,6	11,3	10,5	9,9	9,2	8,7	8,5	7,2

2.7- кестесі бойынша $f_1 = 5, f_2 = 3$ және $P = 0,99$ мәніндегі F -критерийі: $F_{0,99; 5; 3} = 28,24$, ал $P = 0,95$ болғанда $F_{0,99; 5; 3} = 9,01$. Демек 5% – дық мәнділік деңгейінде ауытқулардың айырымы оншалықты үлкен емес, сондықтан осы екі мәнді бірдей іріктеуге жатқызса болады.

Егер F -критерийі бойынша дисперсиялар айырымы үлкен болса, онда \bar{x}_1 және \bar{x}_2 орташа мәндерін өзара салыстыру мүмкін болмас еді. Дисперсиялар айырымы оншалықты үлкен болмаған жағдайда орташа іріктелген дисперсияны табуға болады:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_{x_1}^2 + (n_2 - 1)S_{x_2}^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (2.24)$$

және t -критерийі есептеледі:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{S^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (2.25)$$

Егер нәтижелердің бірі теориялық есептеу жолымен алынған болса, онда t -критерийін есептеу оңайырақ болады. Бұл кезде мына теңдеу қолданылады:

$$t = \frac{x_i - \mu_0}{\sqrt{S^2}} \sqrt{n} \quad (2.26)$$

Егер (2.25) теңдеуі бойынша есептелген t -критерийінің мәні берілген мәнділік деңгейінде және бос дәреже санында $f = n_1 + n_2 - 2$, t -критерийінің кестелік мәнінен жоғары болса, онда \bar{x}_1 және \bar{x}_2 мәндерінің айырымы айтарлықтай болады.

Енді, қоланың құрамындағы қалайыны екі әдістеме бойынша анализдеу кезінде алынған нәтижелердегі

айырмашылық айтарлықтай ма жоқпа соны анықтайтын болсақ. Бір әдістеменен жүргізілген төрт параллельді сынаманың анализі бойынша қоладағы қалайының массалық үлесі $4,72 \pm 0,18$, ал алты параллельді сынаманың басқа әдіспен алынған нәтижелері $4,92 \pm 0,16$ болған. (2.23) теңдеуі бойынша есептеулер екі дисперсияның арасында айтарлықтай айырмашылық болмайтынын көрсетті, сондықтан (2.24) теңдеуі бойынша орташа дисперсияны табамыз:

$$\bar{s}^2 = \frac{3 \cdot 0.0132 + 5 \cdot 0.0262}{4 + 6 - 2} = 0.0213.$$

Одан әрі (2.25) теңдеуі бойынша t -коэффициентін есептейтін болсақ:

$$t = \frac{4,92 - 4,72}{0,146} \sqrt{\frac{4 \cdot 6}{4 + 6}} = 2,10$$

2.4-кестесіндегі $t_{0,95;8} = 2,31$, яғни $t_{кесте} > t$, демек, екі нәтиженің арасында айтарлықтай айырмашылық жоқ.

2.11. Анықтау шегі. Анықталатын мөлшерлердің диапазоны

Кездейсоқ шамалардың таралу параметрлері арқылы анықтауға болатын кейбір түсініктерді қарастырсақ. Бұл алдымен әдістің немесе әдістеменің сезімталдық сипаттамасы. Сезімталдық сипаттамасы дегеніміз – анықтау шегі және анықталатын мөлшерлердің ең төменгі мәні.

Анықтау шегі $c_{min,P}$ – компоненттің мөлшерін берілген әдістеме бойынша, берлгілі бір сенімді ықтималдықпен анықтауға болатын ең аз мөлшер. Сонымен, анықтау шегі түсінігі сандық анализдің ұғымдарына жатады және компоненттің мейлінше жоғары ықтималдықпен ($P = 0,95$ немесе $P = 0,99$) анықталуы мүмкін минимальды мөлшерін m_{min} (немесе минимальды концентрациясын c_{min}) анықтайды. Анықтау шегі, бақылау тәжірибесінің сигналынан $y_{фон}$ өзгеше болатын,

минималды аналитикалық сигналмен де y_{min} берілуі мүмкін. Минималды аналитикалық сигнал компонентті анықтауда қателерді болдырмайтындай етіп таңдалуы керек. Анықтау шегінің сандық мөлшерін төмендегідей теңдеумен анықтауға болатыны статистикалық әдістермен дәлелденген:

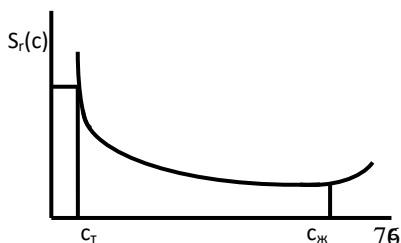
$$C_{\min, P} = \frac{3s_{\text{фн}}}{S} \quad (2.27)$$

бұндағы $s_{\text{фон}}$ – фонның аналитикалық сигналының стандартты ауытқуы; S – сезімталдық коэффициенті.

Анықтау шегін есептеудің басқа да әдістері бар, бірақ (2.27) теңдеуін жиі қолданады.

Анықталатын минималды аналитикалық сигнал, сонымен бірге анықтау шегі фондық сигналдың орташа деңгейімен емес, осы сигналдың орташа мәнімен ($s_{\text{фон}}$) салыстырғандағы ауытқу аумағымен анықталатынын атап көрсетеміз. Бұл шаманы параллельді анықтаулардың жеткілікті санынан ($n \geq 20$) анықтаған жөн.

Әдетте сандық химиялық анализде *анықталатын мөлшерлердің диапазоны* келтіріледі. *Анықталатын мөлшерлердің диапазоны дегеніміз* – берілген әдістеме бойынша анықталатын мөлшерлердің төменгі және жоғарғы мәндерімен шектелген анықталатын мөлшерлер шамасының аумағы. *Жоғарғы шекара* ($m_{\text{ж}}$, $c_{\text{ж}}$) – компоненттің берілген методика бойынша анықтауға болатын ең үлкен сандық мөлшері немесе концентрациясы. Бұл шама зерттелген интервалмен немесе аналитикалық сигналды жеткілікті дәлдікпен өлшеу мүмкіндігімен шектелген. Мысалы, фотопластинканың қараю интенсивтігі немесе үдеріс жылдамдығы өте үлкен болуы мүмкін, сондықтан оларды қажетті дәлдікпен өлшеу қиын болады.



Әдетте аналитик үшін анықталатын мөлшердің *төменгі шекарасын* ($m_{\text{т}}$, $c_{\text{т}}$), яғни компоненттің берілген әдістеме арқылы анықтауға болатын ең аз мөлшерін білу маңызды.

2.6-сурет. Анализ нәтижелерінің салыстырмалы стандартты ауытқуының анықталатын компоненттің концентрациясына тәуелділігі.

Төменгі мөлшер аумағында s_r шамасы мөлшер төмендеген сайын өседі (2.6-сурет), ал анализ нәтижесінің дәлдігі, сәйкесінше, нашарлайды.

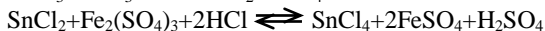
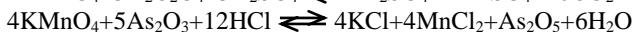
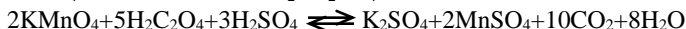
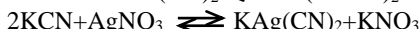
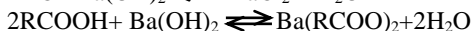
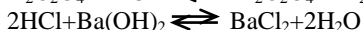
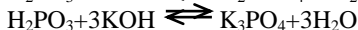
Әдетте, анықталатын мөлшерлердің төменгі шекарасы ретінде $s_r \leq 0,33$ болғаннан бастап анықтауға болатын минимальды санды немесе концентрацияны алады.

Нақты мақсаттарға байланысты s_r мәнінің басқа да шекті мүмкін мәні көрсетілуі мүмкін. Сонымен бірге, кейде анықталатын концентрацияның төменгі шекарасы ретінде $k_{C_{min,P}}$ -ге тең шаманы алады, мұндағы коэффициент k әдетте 2-ден 10-ға дейінгі мәндерге тең деп алынады.

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. Химиялық анализ әдістері мен әдістемелерінің метрологиялық сипаттамаларын атаңыз.

2. Келесі реакциялардағы эквивалентті, эквиваленттік факторды және эквиваленттің молярлы массасын көрсетіңіз:



3. Бақылау тәжірибесін жүргізген кезде аналитикалық сигналдың шамасына әсер ететін қандай факторларды ескеру қажет?

4. Егер а) аналитикалық сигнал-құрам функциясы түзу емес; б) үлгінің матрицасы аналитикалық сигналға айтарлықтай әсер ететін болса компоненттің құрамына қандай есептеу әдісін қолдану қажет?

5. Анализдің дұрыстығын қандай әдістермен тексеруге болады?

6. Гравиметриялық және титриметриялық әдістердегі жүйелі қателіктердің белгілі көздерін атаңыз.

7. Жүйелі қателердің кездейсоқ қателерден айырмашылықтары қандай?

8. Химиялық анализ мәліметтерінің таңдамалы бірлігінің өнімділігін қандай шамалар сипаттайды?

9. Компонентті анықтаудың сезімталдығын арттыру үшін қандай әдістерді қолдануға болады?

10. Жүйелі және кездейсоқ қателер мен өрескел қатенің себептері қандай?

11. Анализдің кездейсоқ қатесі қалай сипатталады?

12. Анализ нәтижесінің дәлдігін бағалау үшін қандай мәнді қолданады?

13. Сенімді аралық неге тең және ол немен сипатталады?

14. Әдістің жүйелі қатесін табу үшін сенімді аралықты қалай қолданады?

15. Орташа мәннің стандартты ауытқуын қалай есептейді?

16. Q-критерийі деген не және ол қандай факторларға байланысты болады?

17. Әдістің жүйелі қатесін анықтау үшін ықтималдық интервалын қалай қолданады?

18. Анықтаудың дәлдігі деген не?

2.13. Тест тапсырмалары

1. Сұрыптаудың стандартты ауытқуын (S_x) қайсы формула бойынша есептеу қажет?

$$1) S_x = \frac{\sum (x_i - \bar{x})}{n}; \quad 2) S_x = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}; \quad 3) S_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}};$$

$$4) S_x = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n}}; \quad 5) S_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

2. Салыстырмалы стандартты ауытқу шамасы қайсы формула бойынша есептелінеді?

$$1) S_r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}; \quad 2) S_r = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; \quad 3) S_{rx} = \frac{S}{x};$$

$$4) S_r = \frac{\sum x_i}{n}; \quad 5) \sigma_x = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}.$$

3. Қандай шамалар анализ нәтижелерінің қайталанымдылығын сипаттайды?
 - 1) сенімді аралық;
 - 2) бас жиынтықтың стандартты ауытқуы (σ) және сұрыптаудың стандартты ауытқуы (S_x);
 - 3) анализ топтамасы (сериясы) нәтижелерінің орта мәні;
 - 4) анализ нәтижелерінің жүйелі айырмашылығы;
 - 5) барлық келтірілген шамалар.
4. Аз өлшеулер үшін өрескел қатені қалай бағалауға болады?
 - 1) S_r шамасы бойынша;
 - 2) $Q = \frac{|x_1 - x_2|}{x_{\max} - x_{\min}}$ қатынасы бойынша есептелген Q мәнін таблицалық $Q(\bar{p}, n_j)$ мәнімен салыстыру: егер $Q > Q(\bar{p}, n_j)$ болса, онда өрескел қате бар екені дәлелденеді;
 - 3) нәтижелерді мөлшерлеу (нормалау) және шеткі мәндерді алып тастау;
 - 4) F -критерийді таблицалық мәнмен $F(f_1, f_2, p)$ салыстыра отырып пайдалану: егер $F > F(f_1, f_2, p)$ болса, онда өрескел қатенің бар екені дәлелденеді;
 - 5) дұрыс жауабы келтірілмеген.
5. Көрсетілген факторлардың қайсысы ерітінді көлемін өлшем колбасымен өлшеуде жіберілетін жүйелі қателіктің себебі бола алады?
 - 1) колбаның ішкі бетінің лас болуы;
 - 2) зерттелетін сұйықтықтардың әртүрлі құрамы;
 - 3) колба белгісінің дұрыс салынбауы;
 - 4) көлемнің колба белгісі бойынша дәл өлшенбеуі;
 - 5) колба ішіндегі заттың араластырылмауы.
6. Жүйелі қателіктерді қалай жоюға болады?
 - 1) жүйелі қателіктерді тәжірибені көп қайталап жүргізу арқылы жоюға болады;
 - 2) жүйелі қателіктерді жоюға болмайды;
 - 3) жүйелі қателіктерді өлшем ыдыстарын, аспаптарды калибрлеу арқылы және нәтижелерді стандарттармен салыстыру арқылы жоюға болады;
 - 4) жүйелі қателіктер екі аналитиктің алған нәтижелерін салыстыру арқылы жойылады;
 - 5) дұрыс жауабы келтірілмеген.
7. Q -критерий не үшін пайдаланылады?
 - 1) әр түрлі топтамалар (серия) тәжірибелерінің салыстырмалылығын анықтау үшін;
 - 2) орта мәннің қателігін анықтау үшін;
 - 3) жеке өлшеудің қателігін анықтау үшін;

- 4) өрескел қателіктерді анықтау үшін;
- 5) тура өлшеудің дәлдігін анықтау үшін.
8. "Бос бақылау тәжірибесі" қандай мақсатта жүргізіледі?
 - 1) өлшем ыдыстарының қателіктерін жою үшін;
 - 2) өлшеу аспаптарының қателіктерін жою үшін;
 - 3) өлшеу қателіктерін жою үшін;
 - 4) реактивті жүйелі қатені жою үшін және градуирлеу графигінің дәлдігін (барабарлығын) дәлелдеу үшін;
 - 5) дұрыс жауабы келтірілмеген.
9. "Анықталатын мөлшердің төменгі шекарасы" деп нені түсіну керек?
 - 1) компонентті анықтау дәлдігі;
 - 2) берілген қателіктен ($S_g = 0,33$ немесе $0,5\%$) аспай анықталуы мүмкін минимальды мөлшер не концентрация;
 - 3) $p=0,99$ болғандағы сенімді аралық шамасы;
 - 4) анықтау шегі;
 - 5) нәтижелер айырмашылығының мүмкіндігінше минимальды аз болуы.
10. Жүйелі қателіктерді қандай тәсілдермен анықтап табуға болады?
 - 1) сынама мөлшерін өзгерту арқылы;
 - 2) "енгізілген – табылған" тәсілі бойынша жұмыс істеу арқылы;
 - 3) берілген нәтижені тәуелсіз әдіспен алынған нәтижемен салыстыру арқылы;
 - 4) стандартты затты анализдеу арқылы;
 - 5) барлық көрсетілген тәсілдер жарайды.

3 – ТАРАУ

ЕРІТІНДІДЕГІ РЕАКЦИЯЛАРДЫҢ ЖАЛПЫ СИПАТТАМАСЫ

3.1. Химиялық тепе-теңдік, әрекеттесуші массалар заңы.

Тепе-теңдік константалары

Аналитикалық химияда пайдаланылатын реакциялардың көпшілігі қайтымды, яғни реакция бір уақытта қарама-қарсы, тікелей және кері, бағытта жүреді:



Қайтымдылық белгісі (\leftrightarrow). Екі қатар жүретін реакцияның солдан оңға қарай жүретінін (\rightarrow) тікелей реакция, ал оңнан солға қарай (\leftarrow) жүретінін кері реакция дейді.

Массалар әрекеттесу заңы бойынша химиялық реакцияның жылдамдығы реакцияға қатысатын заттардың концентрациясының көбейтіндісіне пропорционалды. Массалар әрекеттесу заңы тұрғысында тікелей реакцияның жылдамдығы v_T :

$$v_T = k_T [A] \cdot [B] \quad (3.1)$$

Квадратты жақшамен заттың молярлы (моль/дм³) сәйкес концентрациясы белгіленеді. k_T – дегеніміз пропорционалды коэффициент, ол реакция жылдамдығының константасы деп аталады. Егер А мен В мәні 1 моль/дм³ тең болса онда

$$v_T = k_T$$

Демек жылдамдық константасы деп реакцияға қатысатын әр заттың концентрациясы 1 моль/дм³ болғандағы реакцияның жылдамдығын айтады. Бұл мән заттардың химиялық табиғаты мен температураға байланысты, ал концентрацияға байланысты емес.

Кері реакцияның жылдамдығы v_k :

$$v_k = k_k[C] \cdot [D] \quad (3.2)$$

Реакция басталғанда А мен В концентрациялары С мен D-ның концентрацияларына қарағанда көп. Сондықтан (3.1) және (3.2) теңдіктері бойынша тікелей реакцияның жылдамдығы кері реакцияның жылдамдығына қарағанда басым болады. Реакцияның жүруі нәтижесінде А мен В-ның концентрациялары азаяды да, С мен D-ның концентрациялары артады. Осының нәтижесінде тікелей реакцияның жылдамдығы ештеп кемиді, ал кері реакцияның жылдамдығы артады. Соңында екі реакцияның жылдамдығы теңеседі:

$$v_T = v_k \quad (3.3)$$

Бұл жағдайда А, В, С, D концентрациялары өзгермей қалады, яғни жүйеде химиялық тепе-теңдік орнайды. Тепе-теңдік орнағанда реакцияға заттардың қанша молекулалары қатысса, сонша молекулалары кері реакцияның нәтижесінде түзіледі, демек қозғалмалық, не динамикалық тепе-теңдік пайда болады.

(3.3) теңдікке (3.1), (3.2) теңдіктерден v_T , v_k мәндерін қойсақ

$$k_T[A] \cdot [B] = k_k[C] \cdot [D]$$

Енді концентрациялардың мәндерін теңдіктің бір жағына, тұрақты мәндер k_T , k_k – екінші жағына шығарсақ:

$$[C] \cdot [D] / [A] \cdot [B] = k_T/k_k$$

Екі константалардың қатынасы k_T/k_k тұрақты мән болғандықтан, оны К деп белгілесек ($k_T/k_k=K$):

$$[C] \cdot [D] / [A] \cdot [B] = K \quad (3.4)$$

Егер қайтымды реакцияның теңдігін жалпы түрде жазсақ $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, тепе-теңдік орнағанда:

$$[C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b = K \quad (3.5)$$

Химиялық тепе-теңдік орнағанда реакцияның нәтижесінде пайда болған заттардың концентрацияларының көбейтіндісінің реакцияға қатысқан заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне қатынасы тұрақты сан, ол тепе-теңдік константасы деп аталады (K). Концентрациялар реакцияның стехиометриялық коэффициенттеріне сәйкес дәрежелерде алынады.

K – реакцияның концентрациялық тепе-теңдік константасы – K_к. Тепе-теңдік константасының мәні температура мен қысымға тәуелді, ал реакцияға қатысатын заттардың концентрацияларына байланысты емес.

Тепе-теңдік константасы k_T/k_K қатынасына тең болғандықтан, ол тұрақты жағдайда тікелей реакцияның жылдамдығы кері реакцияның жылдамдығынан қанша рет басым екенін көрсетеді. K-нің сандық мәнінен реакцияның жүру бағытын анықтауға болады. Егер тепе-теңдік константасы K өте үлкен болса ($K > 1$), онда реакция аяғына шейін жүреді, кері реакция жүрмейді десе де болады. Яғни бұл жағдайда тепе-теңдік оң жаққа ығысқан. K-ның мәні өте аз болғанда ($K < 1$) кері реакцияның жүруі басым болады да, тепе-теңдік солға ығысады. Тепе-теңдік константасы бірдің шамасында болғанда ($K = 1$) реакция қайтымды деп есептеледі. Тепе-теңдік орнағанда реакцияға қатысқан барлық заттардың концентрациялары әжептәуір, екі реакцияның біреуі де басым жүрмейді.

Анализ жүргізгенде химиялық реакцияның аяғына дейін жүргені қажет. Тепе-теңдік константасын және тепе-теңдікті ығыстыру мүмкіншіліктерін пайдаланып реакцияны қажетті жаққа ығыстырып жүргізуге болады. Ол үшін реакцияласатын заттың біреуін артық мөлшерде құяды, не реакцияның нәтижесінде пайда болған бір затты реакцияласу қабілеттігі жоқ түрге ауыстырады. Мысалы:



Реакцияның тепе-теңдігі орнаған жүйеге NH_4SCN артық мөлшерін құйсақ тепе-теңдік оңға қарай ығысады. Бұл ығысу мына қатынас

$$[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4] \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]^2 / [\text{CoCl}_2] \cdot [\text{NH}_4\text{SCN}]^4$$

тепе-теңдік константасына теңескенше жүреді. Осы сияқты реакцияның нәтижесінде пайда болған кобальттың тиоцианатты (роданидті) комплексін органикалық еріткішпен экстракциялап, реакцияласатын жүйеден алып кетсе де тепе-теңдік бұзылып, реакция солдан оңға қарай жаңа тепе-теңдік орнағанша жүреді.

Қайтымды реакцияны аяғына дейін жүргізу үшін пайда болған заттың біреуін газ, нашар еритін тұнба, не аз диссоциацияланатын қосылыс түрінде үзбей жүйеден алып кету қажет.

Химиялық термодинамика бойынша тепе-теңдік орнағанда жүйеде энергиясы ең аз мән болады. Бұл энергия жүйенің бос энергиясы деп аталады (Гиббс энергиясы) және $G = H - ST$ теңдігімен анықталады. (G – жүйенің бос энергиясы; H пен S – жүйенің энтальпиясы мен энтропиясы; T – абсолютті температура.). Тепе-теңдік константасы мен Гиббс энергиясы арасындағы байланысты көрсететін теңдік:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \ln K = \Delta G^0 / RT$$

ΔG – стандартты Гиббс энергиясының өзгеруі.

Келтірілген теңдеу стандартты Гиббс энергиясы өзгеруінің сандық мәнін пайдаланып тепе-теңдік константасын және реакцияға қатысатын заттардың тепе-теңдік концентрацияларын табуға болатынын көрсетеді. Өртүрлі заттардың алынуына сәйкес Гиббс стандарттық энергиясының мәні термодинамикалық анықтамалықтарда келтірілген.

3.2. Идеалды және реалды жүйелер. Активтік коэффициент

Массалар әрекеттесу заңына (3.1-3.2) сүйеніп қорытылып шығарылған тепе-теңдік константасының теңдігі (3.4) заттардың кез-келген концентрацияларына сәйкес деп есептелінеді. Бірақ, тәжірибеде (3.1), (3.2), (3.4) теңдіктері реакцияласатын заттардың өте төменгі концентрацияларына ғана әділетті, ал заттың жоғарғы концентрацияларында бұл заңдылықтар толық сақталмайды. Реагентредің концентрациялары өскен сайын жүйенің (3.1), (3.2), (3.4) теңдіктерінен ауытқуы артады. Реагенттердің концентрациялары өзгеруімен тепе-теңдік константасының мәні де өзгере бастайды, демек тепе-теңдік константасының тұрақтылығы сақталмайды.

Массалар әрекеттесу заңына толық бағынатын жүйелерді (ерітінділерді) *идеалды жүйелер* деп атайды. Бұл реагенттердің концентрациялары өте төмен жүйелер, ал ерітінділерде – шексіз сұйытылған ерітінділер.

Реалды ерітінділерде иондардың алғашқы концентрациялары осы иондардың шын химиялық активтігіне сәйкес келмейді, сондықтан олардың идеалды ерітінділерден айырмашылығы бар. Реалды жүйелерде әрекеттесетін бөлшектерге иондар мен молекулалардың әсер етуіне байланысты реакцияласатын заттардың концентрацияларынан олардың шындық химиялық активтігі төмен болады.

Реалды жүйелердегі реакцияласатын бөлшектердің идеалды жүйедегі бөлшектерден айырмашылығының бір себебі – электростатикалық ион-ион, ион-диполь, диполь-диполь әрекеттесулері. Иондардың өзара әсерлесу күші олардың химиялық әрекеттесу қабілеттігін азайтады. Сондықтан иондардың эффектілі концентрациясын ескеру үшін *активтік концентрация* (активтік α) деген ұғым енгізіледі:

$$\alpha = f \cdot c$$

f – активтік коэффициент, иондардың бір-біріне әсері мен бөлшектердің химиялық реакцияға қабілеттігінің арасындағы байланысты көрсетеді.

Идеалды жүйелерде $f \rightarrow 1$, $\alpha \approx c$. Реалды жүйелерде активтік коэффициенттің бірден айырмашылығы болғандықтан алғашқы концентрацияға тең емес ($\alpha \neq c$).

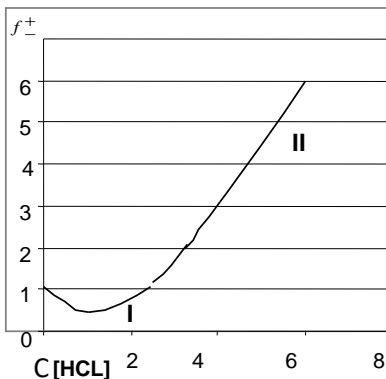
Тепе-теңдік константасы теңдігіндегі концентрацияның орнына активтікті қойса К реагенттердің кез-келген концентрациясында өзінің тұрақтылығын сақтайды және **термодинамикалық тепе-теңдік константасы** деп аталады:

$$K^T = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} = \frac{[C]^c \times [D]^d \cdot f_C^c \times f_D^d}{[A]^a \times [B]^b \cdot f_A^a \times f_B^b} = K^K \frac{f_C^c \times f_D^d}{f_A^a \times f_B^b} \quad (3.6)$$

Құрамында тек аниондар (f_-), не катиондар (f_+) бар ерітінділерді дайындауға болмайтындықтан, электролиттің судағы ерітіндісінде иондардың активтік коэффициенті ерітіндіде жүрген барлық иондарға байланысты. Сондықтан тәжірибеде анықтайтын мән – орташа иондық активтік коэффициент f_{\pm} .

Құрамы АВ сәйкес электролитте $f_{\pm} = \sqrt{f_A \cdot f_B}$, не болмаса $2 \lg f_{\pm} = \lg f_A + \lg f_B$. Құрамы $A_x B_y$ сәйкес электролитте $f_{\pm} = \sqrt[x+y]{f_A^x \cdot f_B^y}$, $(x+y) \lg f_{\pm} = x \lg f_A + y \lg f_B$.

Шексіз сұйытылған электролиттің ерітіндісінде $f_{\pm} \rightarrow 1$, егер электролиттің концентрациясын арттырса ол f_{\pm} өзгеруіне әкеп соғады (3.1- сурет).



3.1-сурет f_{\pm} -тің $[HCl]$ -ға байланысы

3.1 суретінде келтірілгендей реалды ерітінділердің идеалды ерітінділерден ауытқуының екі түрі бар екен: I – теріс ауытқу $f_{\pm} < 1$, ал $\alpha < c$; II – оң ауытқу $f_{\pm} > 1$, ал $\alpha > c$. Аналитикалық химияда электролиттердің сұйытылған ерітінділері пайдаланылатындықтан, аналитик 1.1 суреттегі қисықтың I – бөлігіне сәйкес жағдайда жұмыс істейді, яғни концентрация артқанда f_{\pm} бірден кемитін ($f_{\pm} < 1$), ал активтік концентрациядан аз жағдайда ($\alpha < c$).

3.3. Ерітіндінің иондық күші

Иондардың өзара әсері электростатикалық күшпен анықталатын электролиттердің ерітінділерінде жүйенің идеалдық жағдайынан ауытқуында иондардың жалпы концентрациясымен қатар олардың зарядының да үлесі бар. Концентрация мен зарядтың әсері ерітінділердің иондық күшімен сипатталады:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_i z_i^2) = \frac{1}{2} \sum_1^i c_i z_i^2 \quad (3.7)$$

c_i мен Z_i – белгілі i -ионының концентрациясы мен заряды. Мысалы, құрамында 0,1М HCl және BaCl₂ бар ерітіндінің иондық күші:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_{H^+} \cdot z_{H^+}^2 + c_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2 + c_{Ba^{2+}} \cdot z_{Ba^{2+}}^2) = \frac{1}{2} (0.1 \cdot 1^2 + 0.3 \cdot 1^2 + 0.1 \cdot 2^2) = 0.4$$

Ерітіндінің иондық күші мен активтік коэффициенттің арасындағы жалпы математикалық байланысты 1923 ж. Дебай мен Хюккель тапты:

$$\lg f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B_a \sqrt{\mu}}$$

A- еріткіштің диэлектрикалық тұрақтылығы (D) мен абсолюттік температурадағы (T) байланысты мән. 25°C –да сұйытылған судағы ерітінді үшін $A=0,512$. B_a – диэлектрикалық тұрақтылық және абсолюттік температурамен қатар бөлшектердің мөлшеріне байланысты. Ерітіндінің иондық күшіне (концентрациясына) қарай бұл байланыс әртүрлі теңдіктермен белгіленеді:

$$\lg f = -0.512 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu}, \text{ егер } \mu < 10^{-2}, C < 0.01M \quad (3.8)$$

$$\lg f = -\frac{0.512 Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \text{ егер } \mu < 10^{-1}, C < 0.1M \quad (3.9)$$

$$\lg f = -\frac{0.512 Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0.1 \cdot Z^2 \cdot \mu, \text{ егер } \mu < 1, C > 0.1M \quad (3.10)$$

(Z – активтікгін анықтайтын ионның заряды).

(3.8), (3.9) теңдіктерін пайдаланып есептелген активтік коэффициенттердің мәні бірден кем және ерітіндінің иондық күші мен ионның заряды неғұрлым жоғары болса, бұл кему соғұрлым көп. Себебі, (3.8), (3.9) теңдіктерін пайдаланатын ерітінділерде тек электростатикалық байланыс орын алады: аттас иондар тебіседі, әр аттас иондар бір-біріне тартылады. Ерітінділердің концентрациялары артқан сайын ғана бөлшектердің арасында әрекеттесулер бола бастайды. Мысалы, иондардың аралық қашықтығы өте аз болғанда әр аттас иондар арасында да тебісу күші пайда болады, не ерітіндіде жаңа иондық жұптар түзіледі. Ерітіндінің иондық күшінің артуы еріткіштің (судың) қасиетіне де әсер етеді. Осының нәтижесінде (3.10) теңдігімен есептелген активтік коэффициенттің мәні бірден үлкен болуы да мүмкін. (Мысалы, $12M$ HCl -да орта иондық коэффициент $f_{\pm} = 17$).

Тәжірибеде иондық күші бірдей сұйытылған ерітінділерде бірдей зарядты иондардың активтік коэффициенттері жуық мәнмен бір-біріне тең (3.1 кесте).

3.1-кесте.

Ерітіндінің әртүрлі иондық күшіне сәйкес орташа активтік коэффициенттің мәні (Дебай-Хюккель теңдігін пайдаланып есептелінген)

Ионның заряды	Иондық күш, μ					
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
1	0,97	0,93	0,90	0,81	0,76	0,70
2	0,87	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
3	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04
4	0,56	0,30	0,19	0,04	0,01	0,003

3.4. Ерітінді иондық күшінің тепе-теңдік константасына әсері

Реалды жүйелерде иондардың өзара электростатикалық әрекеттесу күшімен қатар бөгде химиялық реакцияның жүруі мүмкін. Мысалы, Na_2CO_3 ерітіндісіндегі CO_3^{2-} анионының концентрациясын анықтағанда сутегі ионының концентрациясына байланысты ерітіндіде мынадай бөлшектер жүретінін еске алу керек: H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Егер әр бөлшектің концентрациясын $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ деп белгілесек, онда құрамында CO_3^{2-} бар бөлшектердің жалпы концентрациясы былай жазылады:

$$C_{\text{ж}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (3.11)$$

Бізге қажетті мән $[\text{CO}_3^{2-}]$ болғандықтан $[\text{HCO}_3^-]$ пен $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ мәндерін көмірқышқылының әр бөлшекке сәйкес ионизациялану константасымен өрнектеу керек:

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_{\text{HCO}_3^-} \text{ тің мәнінен } [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{HCO}_3^-}} \quad (3.12)$$

Көмір қышқылының жалпы ионизациялану константасы – $K_{\text{ж}}$.

$$K_{жс} = K_{H_2CO_3} \cdot K_{HCO_3^-} = \frac{[H^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

Бұл теңдіктен

$$[H_2CO_3] = \frac{[H^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{HCO_3^-} \cdot K_{H_2CO_3}} \quad (3.13)$$

(3.12), (3.13) теңдіктерінен $[HCO_3^-]$ пен $[H_2CO_3]$ мәндерін (3.11) теңдігіне қойсақ

$$\begin{aligned} C_{жс} &= [CO_3^{2-}] + \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{HCO_3^-}} + \frac{[H^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{HCO_3^-} \cdot K_{H_2CO_3}} = \\ &= [CO_3^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HCO_3^-}} + \frac{[H^+]^2}{K_{HCO_3^-} \cdot K_{H_2CO_3}} \right) \end{aligned}$$

Бұдан

$$[CO_3^{2-}] = C_{жс} \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HCO_3^-}} + \frac{[H^+]^2}{K_{HCO_3^-} \cdot K_{H_2CO_3}}} \right) \quad (3.14)$$

(3.14) теңдігіндегі жақша ішіндегі мән α – қосымша реакцияның коэффициенті, ол реакцияға қатысатын иондардың бос үлесін көрсетеді:

$$[CO_3^{2-}] = C_{жс} \cdot \alpha; \quad \alpha = [CO_3^{2-}] / C_{жс}; \quad \alpha < 1$$

Егер тепе-теңдік константасының теңдігіне реакцияласатын заттардың жалпы концентрациясын қойсақ, шартты тепе-теңдік константасының ($K_{ш}$) өрнегін аламыз:

$$\begin{aligned} K_{ш} &= \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \alpha_C^c \cdot \alpha_D^d} = K_k \cdot \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d} \quad (3.15) \\ K_k &= K_{ш} \cdot \frac{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b} \end{aligned}$$

Жалпы алғанда $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ реакциясы үш константамен сипатталады. Термодинамикалық не шындық тепе-теңдік константасы K_T ерітіндінің иондық күшіне және бөгде реакциялардың жүруіне байланысты емес:

$$K^T = \frac{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}$$

Бұл константа тек температура мен қысымға байланысты.

Ал концентрациялық константа K^K температура мен қысымнан басқа ерітінділердің иондық күшіне де тәелді. K^K және K^T константалары бір-бірімен былай байланысқан:

$$K^K = K^T \cdot \frac{f_A^a \cdot f_B^b}{f_C^c \cdot f_D^d}, \text{ не}$$

$$\lg K^K = \lg K^T + \sum \nu_i \cdot \lg f_i \quad (3.16)$$

ν_i -стехиометриялық коэффициенттер.

(3.16) теңдігіне (3.8), (3.9), (3.10) теңдіктерінен $\lg f_i$ мәндер қойсақ

$$\lg K^K = \lg K^T + 0.512 \cdot \sqrt{\mu} \cdot \sum \nu_i \cdot z_i^2, \quad (3.17)$$

$$\lg K^K = \lg K^T + 0.512 \cdot \sqrt{\mu} \cdot \sum \nu_i \cdot z_i^2 / (1 + \sqrt{\mu}), \quad (3.18)$$

$$\lg K^K = \lg K^T + 0.512 \cdot \sqrt{\mu} \cdot \sum \nu_i \cdot z_i^2 \cdot \left[\frac{\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + 0,1 z_i^2 \cdot \mu}{1 + \sqrt{\mu}} \right] \quad (3.19)$$

(3.17-3.19) теңдіктеріндегі концентрациялық тепе-теңдік константасы тек температура, тығыздық және ерітіндінің иондық күші өзгермеген жағдайда ғана тұрақты мән.

Шартты тепе-теңдік константасы қысымға, температураға, ерітіндінің иондық күшіне және реакцияласатын бөлшектердің бөгде химиялық өзгеріске түсуіне байланысты.

Үш константалардың жалпы бір-бірімен байланысы:

$$K_T = K^K \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} = K^u \cdot \frac{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d \cdot f_C^c \cdot f_D^d}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b \cdot f_A^a \cdot f_B^b} \quad (3.20)$$

Ерекше көңіл аударатын жай активтілік коэффициент ерітіндіде жүрген бар иондардың электростатикалық әсерін, ал қосымша реакцияның коэффициентті иондарымен химиялық реакцияға түсетін, соған байланысты олардың ерітіндідегі концентрациясын азайтатын заттардың әсерін қамтып көрсетеді.

Ерітіндіде химиялық тепе-теңдіктердің сандық мәнін есептеу мынадай схема бойынша жүргізіледі:

1. Тепе-теңдікке қатысы бар реакцияның теңдігін жазу.

2. Әр химиялық реакцияға сәйкес тепе-теңдік константаларының теңдігін жазу. Жалғастырып анықтамаларды пайдаланып константалардың мәнін табу.

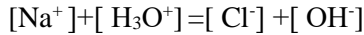
3. Заттың әр түрінің тепе-теңдік концентрацияларының өзара және оның ерітіндідегі жалпы концентрациясын байланыстыратын жүйенің материалды балансына сәйкес теңдігін жазу.

Мысалы, күміс нитратымен аммиактың судағы ерітіндісін алса, Ag^+ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ иондары түрінде жүруі мүмкін. Құрамында күміс бар бөлшектердің жалпы концентрациясы:

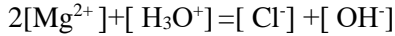
$$C_{\text{ж}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

4. Электрбейтараптық теңдігін жазу. Кез-келген ерітіндіде катиондар мен аниондардың жалпы концентрациялары ерітіндіде электрбейтараптық сақтау үшін бір-біріне тең болу керек.

Мысалы, NaCl -дың судағы ерітіндісінде Na^+ және H_3O^+ катиондары, Cl^- және OH^- аниондары жүреді. Ерітіндінің электрбейтараптық жағдайы:



MgCl_2 ерітіндісі үшін электрбейтараптық теңдігі былай жазылады:



Магний ионының алдындағы коэффициент 2 сол ионның екі зарядты екенін ескеруге жазылған, себебі хлорид ионының концентрациясы магний ионының екі еселенген концентрациясына сәйкес. ($[\text{Cl}^-] = 2[\text{Mg}^{2+}]$). Осы сияқты үш зарядталған иондардың концентрациясын үшке көбейту керек. Құрамында $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgCl_2 бар ерітінділердің электрбейтараптық теңдігі:



5. 2,3,4 бөлімдер бойынша жазылған теңдіктердегі белгісіз мәндердің санын тәуелсіз теңдіктердің санымен салыстыру. Егер белгісіз мәндер мен теңдіктердің саны тең болса, онда анықтайтын мәнді теңдіктерден алгебралық жолмен, яғни бір-неше теңдіктер жүйесін шешу арқылы табады. Егер теңдіктердің саны белгісіз мәндерден аз болса қосымша тәуелсіз теңдіктер жазылады.

Жиі есепті жеңілдету үшін кейбір жорамалдар жасалады. Жасалған жорамалдар нәтиженің дәлдігіне онша әсер етпеу керек.

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. Ерітіндідегі тепе-теңдікті қандай факторлар арқылы бұзуға болады?
2. Ерітіндідегі заттың тепе-теңдік концентрациясы деп нені айтады?
3. Ерітіндідегі ионның активтік коэффициенті неге байланысты болады?
4. Дебай заңының теңдігіне қандай негізгі шамалар кіреді?
5. «Тұзды әсер» деген не, ол неге байланысты болады?
6. Концентрациялық және термодинамикалық тепе-теңдік константалар қандай факторларға байланысты болады?

7. Химиялық реакцияның жылдамдығы деген не және ол неге байланысты болады?

8. Химиялық реакцияның жылдамдығы немен сипатталады?

Тест тапсырмалары

1. Мына қайтымды аналитикалық реакцияның $mA+nB \leftrightarrow pC+qD$ термодинамикалық тепе-теңдік константасының теңдеуін көрсетіңіз:

$$1) K_T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n}; \quad 2) K_T = \frac{a_D \cdot a_C}{a_A \cdot a_B}; \quad 3) K_T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m + a_B^n};$$

$$4) K_T = \frac{a_A^m \cdot a_B^n}{a_C^p \cdot a_D^q}; \quad 5) K_T = \frac{a_C^p + a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n}.$$

2. Ерітіндінің иондық күші $\mu(I)$ мына аралықта $0,01 < \mu(I) < 0,1$ болғанда, f пен $\mu(I)$ арасындағы тәуелділік қайсы теңдеумен анықталады?

$$1) \lg f = -0,5Z^2 C_i (\sqrt{\mu} - 0,2\sqrt{\mu}); \quad 2) \lg f = 1/2Z^2 (\sqrt{\mu} + 0,2\sqrt{\mu});$$

$$3) \lg f = -0,5Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}; \quad 4) \lg f = -0,5Z^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right);$$

$$5) \lg f = \frac{AZ^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}}.$$

3. Мына реакцияның $mA+nB \leftrightarrow pC+qD$ термодинамикалық және концентрациялық тепе-теңдік константалары арасындағы байланыс қандай теңдеумен анықталады?

$$1) K^T = K^K \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n}; \quad 2) K^T = K^K \frac{f_C^q \cdot f_D^p}{f_A^m \cdot f_B^n}; \quad 3) K^K = K^T \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^n \cdot f_B^m};$$

$$4) K^T = K^K \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m + f_B^n}; \quad 5) K^T = K^K \frac{f_C^p + f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n}.$$

4. Қышқылдардың концентрациялық (K^K) және термодинамикалық (K^T) диссоциациялану константаларының арасында қандай байланыс бар?

1) K^K мен K^T арасында байланыс жоқ;

2) ерітінді концентрациясы артқанда (K^K/K^T) қатынасының шамасы төмендейді;

3) K^K/K^T – қатынасының шамасы тұрақты, концентрацияға тәуелсіз;

4) K^K/K^T – қатынасының шамасы ерітіндінің иондық күшіне тәуелді;

5) $K^K = K^T$.

5. Ерітіндінің иондық күші $\mu(I)$ мына аралықта $0 < \mu(I) < 0,1$ болғанда, f пен $\mu(I)$ арасындағы тәуелділік келесі теңдікпен анықталады:

$$1) \lg f = -0,5Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}; \quad 2) \lg f = \frac{\sqrt{\mu} + C_i Z_i}{2};$$

$$3) \lg f = -0,5Z^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right); \quad 4) \lg f = \frac{(\sqrt{\mu} + 1/2C_i Z_i^2)}{2}; \quad 5) \lg f = \frac{a}{C}.$$

6. Реакцияның тепе-теңдік константасының температура мен қысымға тәуелділігі төмендегі сипатта болады:

- 1) температура мен қысымға тәуелді емес;
- 2) температураға тәуелді, қысымға тәуелсіз;
- 3) температураға тәуелсіз, қысымға тәуелді;
- 4) температураға және қысымға тәуелді;
- 5) температура мен қысымның көбейтіндісіне тең.

7. Егер $A + B \leftrightarrow D + E$ реакциясының тепе-теңдік константасы 10^{-6} тең болса, онда:

- 1) реакция оңнан солға қарай жүреді;
- 2) реакция мүлдем жүрмейді;
- 3) реакция солдан оңға қарай жүреді;
- 4) тура реакция жылдамдығы кері реакция жылдамдығына тең ;
- 5) тура реакция жылдамдығы кері реакция жылдамдығынан үлкен.

8. Қандай жағдайда ионның ерітіндідегі активті концентрациясы оның жалпы концентрациясына тең болады?

- 1) әлсіз электролиттердің өте сұйытылған ерітінділерінде;
- 2) күшті электролиттердің өте сұйытылған ерітінділерінде;
- 3) күшті және әлсіз электролиттердің орташа концентрлі ерітінділерінде;
- 4) әлсіз электролиттердің концентрлі ерітінділерінде;
- 5) күшті электролиттердің концентрлі ерітінділерінде.

9. Иондық күші бірдей (0,05 тең) ерітінділердегі активтік коэффициенттері бірдей иондар қатарын анықтаңыз:

- 1) Hg_2^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , Cs^+ ; 2) K^+ , NO_3^- , Br^- , NH_4^+ ;
- 3) PO_4^{3-} , Na^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; 4) Sr^{2+} , Ba^{2+} , NO_2^- , CN^- ;
- 5) SO_3^{2-} , Pb^{2+} , CO_3^{2-} , Ag^+ .

10. Ерітінді шексіз сұйытылған жағдайда активтік коэффициенті үшін дұрыс мән:

- 1) $f < 1$; 2) $f > 1$; 3) $f = 1$; 4) $f = 0$; 5) $f \rightarrow \infty$.

ТИТРИМЕТРИЯЛЫҚ АНАЛИЗ

4.1. Титриметриялық анализдің мәні

Титриметриялық әдіс анықтайтын затпен реакцияласуға жұмсалатын реактивтің мөлшерін дәл өлшеуге негізделген.

Жиі реактивтің мөлшерін табу үшін концентрациясы белгілі ерітіндінің әрекеттесуге кеткен көлемін анықтайды, сондықтан бұл әдіс көлемдік анализ деп те аталады.

Аналитикалық химияда титр (Т) ерітіндінің концентрациясын белгілеудің бір жолы. Титр – 1 мл ерітіндідегі еріген заттың грамм не миллиграмм мөлшері. Титрі анық белгілі ерітіндіні титрленген, не стандартты ерітінді дейді. Титрлеу деп стандартты ерітіндіні анализдейтін ерітіндіге ештеп эквивалентті нүктеге жеткенше қосу процесін айтады. Эквивалентті нүкте қосылған титранттың анықтайтын затқа химиялық эквивалентті мәні. Химиялық элементтер, не олардың қосылыстары бір-бірімен олардың химиялық эквиваленттеріне сәйкес белгілі массалық мөлшерде әрекеттеседі. Басқа сөзбен айтқанда бір заттың мольэквиваленті (мэкв) екінші заттың сонша мольэквивалентімен реакцияласады. Титрлейтін ерітіндіні жиі жұмыс ерітіндісі, не титрант деп атайды.

Титриметриялық әдісте кез-келген химиялық реакциялар пайдалана берілмейді. Титриметрияда пайдаланылатын реакциялар белгілі шарттарға жауап берулері керек:

1) Реакция аяғына шейін жүруі керек. Анализдің нәтижесі дұрыс болу үшін титранттың эквивалентті мөлшері қосылғанда реакцияның толық жүру мәні 99,9%-тен кем болмау керек.

2) Реакция үлкен жылдамдықпен жүруі керек.

3) Ерітіндіде титрант тек анықтайтын затпен белгілі стехиометриялық қатынаста реакцияласуы қажет.

4) Реакцияның аяқталғанын, яғни эквивалентті нүктені анықтайтын мүмкіншілік болу керек. Егер бұл нүкте тәжірибеде индикатордың түсінің өзгеруіне, не ерітіндінің электрохимиялық не физикалық қасиетінің өзгеруіне сүйеніп табылса, оны титрлеудің соңғы нүктесі (т.с.н.) деп атайды. Титранттың теориялық жолмен есептелген мөлшері құйылған нүктені титрлеудің эквивалентті нүктесі (т.э.н.) дейді. Идеалды жағдайда титрлеудің соңғы нүктесі мен эквивалентті нүкте бір-біріне сәйкес келеді, бірақ әртүрлі себептерге байланысты (мысалы, индикатордың бояуының титранттың сәл артық мөлшерін құйғанда ғана өзгеруі т.б.) бұл нүктелердің арасында азырақ айырмашылық болуы мүмкін.

4.2. Титриметриялық анализ әдістерінің классификациясы (жіктелуі)

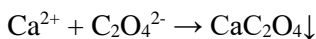
Титриметриялық анализ әдістерін анализде пайдаланылатын химиялық реакциялардың түріне қарай бөледі. Бұл реакциялар: протондар алмасатын, электрондар алмасатын, аз диссоциацияланатын (комплекстік) бөлшектер түзетін және нашар еритін қосылыстар түзетін реакциялар. Осыған байланысты титриметриялық анықтауды мынадай әдістерге бөлуге болады:

1. қышқыл-негіздік титрлеу (протолитометрия);
2. тотығу-тотықсыздану титрлеуі (редоксиметрия);
3. комплексометриялық титрлеу (комплексометрия);
4. тұнба алып титрлеу (седиметрия).

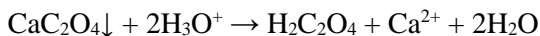
Титриметриялық әдістерді титрлеу жолына қарап та бөледі;

1. тікелей титрлеу әдісі – анықтайтын зат концентрациясы белгілі ерітіндімен титрленеді;

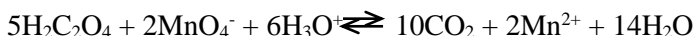
2. ауыстыру (жанама) әдісі – бұл әдіс анықтайтын зат пайдаланатын реагентпен әрекеттеспейтін, не реакция стехиометриялық жолмен жүрмейтін жағдайда пайдаланылады. Мысалы, кальций иондарын перманганатометрия әдісімен анықтау. Кальций иондарын қымыздық қышқылы аниондарымен тұнбаға түсіреді:



Жуылған тұнбаны күкірт қышқылында ерітеді:



Пайда болған қымыздық қышқылын калий перманганаты ерітіндісімен титрлейді:



3. кері титрлеу әдісі – анализдейтін ерітіндіге артық мөлшерде алынған титранттың белгілі көлемін құяды, яғни анықтайтын компонентпен реакция толық жүргеннен кейін ерітіндіде титранттың бос мөлшері қалады. Реакцияласпай қалған титранттың мөлшерін концентрациясы белгілі басқа ерітіндімен титрлейді. Алғашқы қосылған титранттың көлемі мен оның реакцияласпай артық қалған көлемінің арасындағы айырмашылық титранттың анықтайтын затпен әрекеттесуге кеткен көлемін көрсетеді.

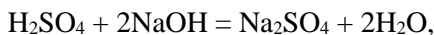
4.3. Титриметриялық анализ нәтижелерін есептеу

1. Ерітінділердің концентрациясын белгілеу.

Молярлы концентрация, C_M әрпімен белгіленеді, 1 дм³ (л) ерітіндідегі еріген заттың моль санын n_A , не 1 см³ (мл) ерітіндідегі еріген заттың миллимоль санын көрсетеді. Заттың бір мөлі оның граммен не миллиграммен алынған молярлы массасы $M(X)$: $n(\text{моль})=m(\text{г})/M(X)\text{г/моль}$; $n(\text{ммоль}) = m(\text{мг}) / M(X) \text{ г/ммоль}$. Ерітіндідегі еріген заттың массасын (m) табу үшін оның моль санын бір мольдің массасына (молярлық масса) көбейту керек. Мысалы, концентрациясы 0,2 М күкірт қышқылының ерітіндісінде $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,2 \text{ М} = 0,2 \text{ моль/л}$; $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ г/моль}$;

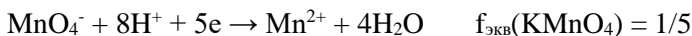
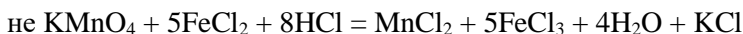
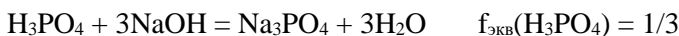
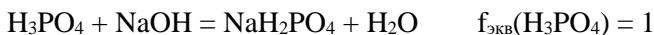
$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 98,08 \text{ г/моль} = 19,6 \text{ г/л}$, яғни 19,6 г H_2SO_4 бір литр ерітіндіде еріп жүр. Жалпы түрде $m(X) = C \cdot M(X)$.

Эквиваленттің молярлы концентрациясы $C(f, X)$ әрпімен белгіленеді, 1 дм^3 (л) ерітіндідегі еріген заттың мольэквивалент санын n_3 , не 1 см^3 (мл) ерітіндідегі еріген заттың миллимольэквивалент санын көрсетеді. Мысалы,



$1/2$ – эквиваленттік фактор деп аталады – $f_{\text{экв}}$. Қышқылды-негіздік реакцияларда $f_{\text{экв}}$ әрекеттесуге қатысқан сутек иондарының санымен, ал тотығу-тотықсыздану реакцияларында тотығу, не тотықсыздану реакциясына қатысқан электрондар санымен анықталады.

$f_{\text{экв}}$ мәні жүретін реакцияның теңдігіне байланысты 1 сутегі ионына не 1 электронға сәйкес (эквивалентті) заттың (ион, молекула т.б.) үлесін көрсетеді:



$C(f, X)$ концентрациясы арқылы берілген ерітіндідегі еріген заттың массасын табу үшін оның мольэквивалент санын бір мольэквиваленттің массасына $n(M_3)$ көбейту керек. Бір мольэквиваленттің массасы молярлық масса мен эквиваленттік фактордың көбейтіндісіне тең:

Мысалы, мольэквивалент H_2SO_4 – $M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98,08 = 49,04$ г/моль.

Мольэквивалент KMnO_4 – $M(1/5 \text{KMnO}_4) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot 158,0 = 31,6$ г/моль.

$C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0,1\text{M}=0,1 \cdot f_{\text{ЭКВ}}$ моль/л, $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$
 $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л $\frac{1}{2} \cdot 98,08$ г/моль = 4,904 г/л

$$C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)=0,5\text{M},$$

$$m(\text{KMnO}_4)=0,5 \cdot M\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)=0,5 \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4);$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 0,5 \text{ моль/л} \cdot 31,16 \text{ г/моль} = 15,8 \text{ г/л}.$$

Жалпы түрде $m(X) = C_{\text{н}} \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot M(X)$.

Ерітіндінің титрі, T әрпімен белгіленеді, ол – 1 мл ерітіндідегі еріген заттың грамм, не миллиграмм мөлшері.

Егер ерітіндінің молярлы, не нормальды концентрациялары белгілі болса бұл ерітіндінің титрін былай табуға болады:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{C_M \cdot M(X)}{1000}; \quad \text{не} \quad T = \frac{C(f_{\text{ЭКВ}}, X) \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot M(X)}{1000} = \frac{C_{\text{н}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(X)}{1000};$$

Керісінше ерітіндінің титрі белгілі болса, оның молярлы не нормальды концентрациясы жеңіл табылады:

$$C_M = \frac{T \cdot 1000}{M(X)}; \quad C_{\text{н}} = \frac{T \cdot 1000}{f_{\text{ЭКВ}} \cdot M(X)} = C(f_{\text{ЭКВ}}, X);$$

Мысалы, 250 мл ерітіндіде 24,52 г H_2SO_4 еріп жүр. Осы ерітіндінің T , C_M және $C_{\text{н}}$ ($f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$) неге тең деген сұраққа былай жауап беруге болады:

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{24,52 \text{ г}}{250,0 \text{ мл}} = 0,09804 \text{ г/мл}$$

$$C_M = \frac{T \cdot 1000}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,09804 \cdot 1000}{98,04} = \frac{98,04}{98,04} = 1\text{M } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$C_H = C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = \frac{T \cdot 1000}{f_{\text{эв}}(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4)} = \frac{0,09804 \cdot 1000}{\frac{1}{2} \cdot 98,04} = 2M H_2SO_4$$

Жұмысшы ерітіндінің анықтайтын зат арқылы титрі – $T_{Ж/А}$, бұл анықтайтын заттың 1 мл жұмысшы ерітіндімен әрекеттесетін грамм мөлшері.

Мысалы, $T_{H_2SO_4/CaO} = 0,004679$ г/мл, 1 мл күкірт қышқылы 0,004678 г СаО-мен әрекеттеседі. Ерітіндінің эквивалентінің молярлы концентрациясы белгілі болса, оның анықтайтын зат арқылы титрін табу қиын емес:

$$T_{H_2SO_4/CaO} = \frac{C_H(H_2SO_4) \cdot f_{\text{эв}}(CaO) \cdot M(CaO)}{1000};$$

$$C_H = C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = \frac{T_{H_2SO_4/CaO} \cdot 1000}{f_{\text{эв}}(CaO) \cdot M(CaO)}.$$

Ерітіндінің концентрациясын анықтайтын зат арқылы титрмен белгілеудің тиімділігі – анализдің нәтижесін есептеу жеңілденеді: $m_A = V_{Ж} \cdot T_{Ж/А}$. Мысалы, темір анықталатын ерітіндіні титрлеуге 20,00 мл $T_{KMnO_4/Fe} = 0,005850$ г/мл $KMnO_4$ ерітіндісі жұмсалады. Егер 1 мл $KMnO_4$ ерітіндісі 0,005850 г темірмен әрекеттесетін болса, онда 20,00 мл $KMnO_4$ 20,00 мл · 0,005850 г/мл грамм темірмен әрекеттеседі:

$$m_{Fe} = T_{KMnO_4/Fe} \cdot V_{KMnO_4} = 0,005850 \text{ г/мл} \cdot 20,00 \text{ мл} = 0,1170 \text{ г}.$$

Ерітіндінің проценттік концентрациясы (C %) 100 г ерітіндідегі еріген заттың грамм мөлшерімен белгіленеді. Мысалы, 3 % NaCl ерітіндісі десе, ол 100 г ерітіндіде 3 г NaCl және 97 г су барын көрсетеді.

Процентті концентрациядан молярлы не эквиваленттің молярлы концентрациясына ауысу үшін ерітіндінің тығыздығын

еске алу керек. Ерітіндінің массасы (P), оның тығыздығы (ρ) және көлемінің (V) арасындағы байланыс $P = V \cdot \rho$, не $V = \frac{P}{\rho}$.

Мысалы, тығыздығы 1,14 г/мл 20,0 % күкірт қышқылының молярлы және эквивалентінің молярлы концентрацияларын табайық: $f_{\text{эқв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$. Алдымен 100 г 20,0 % ерітіндінің алатын көлемін табамыз: $V = \frac{P}{\rho} = \frac{100}{1,14} = 87,7$ мл. 20,0 % ерітіндінің

100 г не 87,7 мл мөлшерінде 20,0 г H_2SO_4 бар. Содан кейін бұл ерітіндінің титрін, молярлығын және эквиваленттің молярлы концентрациясын табамыз:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{20,0}{87,7} = 0,228 \text{ г/мл};$$

$$C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{T \cdot 1000}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,228 \cdot 1000}{98,08} = 2,32 \text{ M}$$

$$C_H = C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{T \cdot 1000}{f_{\text{эқв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,228 \cdot 1000}{\frac{1}{2} \cdot 98,08} = 4,65 \text{ M} \cdot$$

Жалпы түрде:

$$C_M = \frac{C \% \cdot \rho \cdot 1000}{100 \cdot M(X)} ; C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{C \% \cdot \rho \cdot 1000}{100 \cdot f_{\text{эқв}}(X) \cdot M(X)} = \frac{C \% \cdot \rho \cdot 10}{M_3(X)}$$

4.4. Стандартты ерітінділер дайындау

Стандартты (титрленген) ерітінділерді дайындаудың бірнеше жолы бар:

1. Алғашқы стандартты заттың дәл массасын аналитикалық таразыда өлшеп, оны өлшеуіш колбада еріту (стандарттық заттар, не фиксаналдар әдісі). Еріген заттың массасы (m) мен алынған ерітіндінің көлемі белгілі болса (V), бұл ерітіндінің титрін табу қиын емес: $T = m/V$.

Дәл массасын өлшеуге мынадай шарттарға жауап беретін заттар пайдаланылады:

а) Зат химиялық таза болуы керек, бөгде қоспалардың мөлшері 0,05-0,1 % - тен аспауы керек.

б) Заттың құрамы белгілі химиялық формулаға сәйкес болуы керек.

в) Қатты және ерітінді түріндегі заттың құрамы ауада сақтағанда тұрақты болуы керек.

г) Өлшеу қатесінің мәнін азайту үшін алған заттың молекулалық массасы үлкен болғаны қажет.

Тәжірибеде стандартты ерітінділер дайындауға жиі фиксаналдар пайдаланылады. Фиксанал – дәнекерленген шыны ампулаға салынған, 1 л белгілі концентрациялы ($C(f_{\text{экв}}, X) = 0,1M$) ерітінді дайындауға сәйкес, дәл өлшенген зат. Фиксаналды пайдаланып ерітінді дайындау үшін ампуланың ішіндегі затты толығымен 1 л өлшем колбасында ерітеді.

2. Егер зат жоғарыда келтірілген шарттарға жауап бермесе, онда концентрациясы жуық мәнмен белгілі ерітінді дайындалады да, оның дәл концентрациясы басқа стандартты ерітіндіні пайдаланып анықталады.

Ерітіндінің концентрациясын анықтағанда да және анализ жүргізгенде де титрлеудің келесідей екі жолын пайдалануға болады:

1. Алғашқы стандартты не анализдейтін заттың нақты мөлшерін өлшем колбасында ерітеді, белгіге шейін сумен толтырып ерітіндіні дұрыстап араластырады. Ол үшін тығынмен жабылған колбаны бірнеше рет аударады. Осы ерітіндінің пипеткамен аликвотты мөлшерін алып, оны титрлейді.

2. Алғашқы стандартты (не анализдейтін) заттың массасы бір-біріне жуық жеке нақты мөлшерлерін алады, әрқайсысын суда ерітіп, алынған ерітінділерді титрлейді. Бұл әдіс жеке нақты мөлшерлер әдісі деп аталады.

Титриметриялық анализдегі есептеулердің негізі эквиваленттер зандылығына сүйенген. Реакцияласатын заттардың эквивалентті мөлшерлері бір-біріне тең ($n_{\text{Э}_1} = n_{\text{Э}_2}$).

Осыдан эквиваленттің молярлы концентрациясына ауысқанды химиялық анализдің негізгі есептеу теңдіктерін аламыз. Эквиваленттің молярлы концентрацияның анықтамасы бойынша ол 1 л ерітіндідегі еріген заттың мольэквивалент (мэкв), не 1 мл ерітіндідегі – миллимольэквивалент (ммэкв) мөлшері. Сондықтан, көлемнің осы концентрацияға көбейтіндісі

$(C_1(f_3) \cdot V_1)$ осы көлемдегі заттың реакцияға қатысатын ммэкв мөлшерін көрсетеді. Екінші заттың да осындай ммэкв мөлшері реакцияға қатысады $(C_2(f_3) \cdot V_2)$, яғни $C_1(f_3) \cdot V_1 = C_2(f_3) \cdot V_2$ немесе $C_{н1} \cdot V_1 = C_{н2} \cdot V_2$

Мысалдар:

1. 25,00 мл тұз қышқылын титрлеуге 32,20 мл 0,0950 М натрий гидроксидінің ерітіндісі жұмсалады. Тұз қышқылы эквивалентінің молярлы концентрациясы неге тең?

$$C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

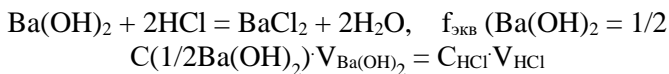
$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,0950 \cdot 32,20}{25,00} = 0,1224 \text{ M}$$

2. 1 л 0,1 М тұз қышқылының ерітіндісін дайындау үшін оның 12,10 М ерітіндісінің қандай көлемін алу керек?

$$C'_{\text{HCl}} \cdot V'_{\text{HCl}} = C''_{\text{HCl}} \cdot V''_{\text{HCl}}$$

$$12,10 \cdot V = 1000 \text{ мМ} \cdot 0,1 = \frac{1000 \cdot 0,1}{12,10} = 8,60 \text{ мл}$$

3. 250 мл өлшемдік колбадағы барий гидроксидінің ерітіндісінен титрлеуге оның 20,0 мл алынды, онымен реакцияласуға 22,40 мл 0,09884 М HCl ерітіндісі жұмсалды. Барий гидроксидінің мөлшерін (m) табу керек.



$$C(1/2\text{Ba(OH)}_2) \cdot 20,00 = 0,09884 \cdot 22,40$$

$$C(1/2\text{Ba(OH)}_2) = \frac{22,40 \cdot 0,09884}{20,00} = 0,1108 \text{ M}$$

Осыдан

$$T_{\text{Ba(OH)}_2} = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{Ba(OH)}_2\right) \cdot f_{\text{экв}}(\text{Ba(OH)}_2) \cdot M(\text{Ba(OH)}_2)}{1000} = \frac{0,1108 \cdot \frac{1}{2} \cdot 171,36}{1000} = 0,009491 \text{ г/мл}$$

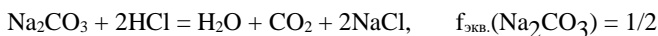
250,0 мл ерітіндіде: $m = T \cdot 250,0 = 0,009491 \text{ г/мл} \cdot 250,0 \text{ мл} = 2,373 \text{ г}$
Ba(OH)₂ бар.

Жалпы түрде:

$$m_{\text{Ba(OH)}_2} / 250_{\text{мл}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{экв}}(\text{Ba(OH)}_2) \cdot M(\text{Ba(OH)}_2) \cdot 250,0}{V_{\text{Ba(OH)}_2} \cdot 1000}$$

4. 2,606 г техникалық сода 250,0 мл өлшемдік колбада ерітілген. Осы ерітіндінің 25,00 мл көлемімен әрекеттесуге 22,45 мл 0,1095 М тұз қышқылы жұмсалды (индикатор метил-оранж). Na₂CO₃-тің массалық үлесі неге сәйкес?

Метилоранж индикаторы қатысындағы реакцияның теңдігі:



$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{о.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

$$= \frac{0,1095 \cdot 22,45 \cdot \frac{1}{2} \cdot 105,98 \cdot 250}{25,00 \cdot 1000} = 1,303 \text{ г.}$$

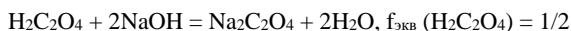
$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)\% = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 100}{m_{\text{шл}}} = \frac{1,303 \cdot 100}{2,606} = 50,00\%$$

Жеке нақты мөлшерлер әдісі бойынша есептеу.

Мысалдар:

1. 0,1590 г кез келген судың көлемінде еріген қымыздық қышқылын титрлеуге 24,60 мл NaOH ерітіндісі жұмсалған. Осы ерітіндінің эквивалентінің молярлы концентрациясы мен титрі неге сәйкес? (Қымыздық қышқылы – H₂C₂O₄·2H₂O).

Бұл есепті шығару үшін екі реакцияға қатысатын заттың мольэквивалент мөлшерлерін табу керек. Реакция мынандай теңдікпен жүргендіктен:



$$M_r/f_{\text{экв}}(X)M(X)_{\text{г/моль}}, \text{ немесе } \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{\frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,1590}{\frac{1}{2} \cdot 126,05} \text{ мЭКВ.}$$

Екінші жағынан NaOH ерітіндісінің бастапқы концентрациясы болса, ол 1 л ерітіндіде C мольэквивалент NaOH, не 1 мл-де $C/1000$ мольэквивалент NaOH бар екенін көрсетеді. Осыдан реакцияға қатысқан 24,60 мл NaOH ерітіндісіндегі мольэквивалент мөлшері:

$$\frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}}{1000} = \frac{24,60 \cdot C_{\text{NaOH}}}{1000}$$

Эквивалент заңдылығынан:

$$\text{мЭКВ NaOH} = \text{мЭКВ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{24,60 \cdot C_{\text{NaOH}}}{1000} = \frac{0,1590}{63,03}, \text{ осыдан}$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{0,1590 \cdot 1000}{24,60 \cdot 63,03} = 0,1026 \text{ M}$$

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{экв}}(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000} = \frac{0,1026 \cdot 39,99}{1000} = 0,004103 \text{ г/мл}$$

Бұл есепті ерітіндінің анықтайтын зат арқылы титрін пайдаланып та шығаруға болады – $T_{\text{NaOH/H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$:

$$T_{\text{NaOH/H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1590}{24,60} = 0,006382 \text{ г/мл}$$

Бұл 1 мл NaOH ерітіндісі 0,006382 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -пен әрекеттесетінін көрсетеді. Эквивалентті нүктеде заттардың эквивалентті мөлшерлері әрекеттесетін болғандықтан:

$$T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

Осыдан

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000}{f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,006382 \cdot 1000}{63,03} = 0,1026 \text{ M.}$$

2. Сірке қышқылының ерітіндісін титрлеуге 20,50 мл 0,1145M NaOH ерітіндісі жұмсалды. Есепте неше грамм сірке қышқылы болғаны?

Жоғарыда келтірілгендей NaOH-тың мольэквивалент мөлшері $n_3(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1000}$, реакцияға осыншама мольэквивалент ($n_3(\text{CH}_3\text{COOH})$) сірке қышқылы қатысады $n_3(\text{NaOH}) = n_3(\text{CH}_3\text{COOH})$.

$$m_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000} = \frac{0,1145 \cdot 20,50 \cdot 60,05}{1000} = 0,1410 \text{ г.}$$

3. Техникалық бураның 0,2298 г мөлшері судың белгісіз көлемінде ерітілді. Осы ерітіндіні титрлеуге 10,60 мл 0,1000 M HCl ерітіндісі жұмсалды. Таза бураның массалық үлесін табу керек.



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{бура}) = \frac{1}{2}; \quad n_3(\text{бура}) = n_3(\text{HCl})$$

$$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{б})} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{б}) \cdot M(\text{б})}{1000};$$

$$\omega(\text{бура})\% = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{б}) \cdot M(\text{б}) \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{шл}}} = \frac{0,1000 \cdot 10,60 \cdot \frac{1}{2} \cdot 381,38 \cdot 100}{1000 \cdot 0,2298} = 93,24\%$$

Кері титрлеу әдісі бойынша есептеу.

Анализдейтін ерітіндіге (B) стандартты ерітіндінің (A) артық мөлшері қосылады, артық қалған А-ның мөлшерін екінші бір стандартты ерітіндімен (C) титрлейді.

Мысалы, Фольгард әдісімен Cl^- ионының концентрациясын анықтау:



Егер AgNO_3 , NH_4SCN ерітінділері эквиваленттерінің молярлы концентрациялары және титрлеуге жұмсалған көлемдері белгілі болса, хлор-ионының мөлшерін былай табуға болады:

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{(C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} - C_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}}) \cdot f_{\text{экв}}(\text{Cl}^-) \cdot M(\text{Cl}^-)}{1000}$$

$(C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} - C_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}})$ – хлор-ионымен реакцияласуға кеткен AgNO_3 ерітіндісінің миллимольэквивалент мөлшері.

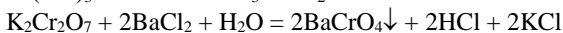
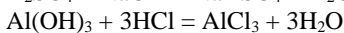
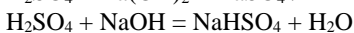
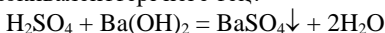
Егер анализде өлшемдік колба мен пипетка пайдаланылса:

$$m(\text{B}) = \frac{(C_A(f_э) \cdot V_A - C_C(f_э) \cdot V_C) \cdot f_{\text{экв}}(\text{B}) \cdot M(\text{B}) \cdot V_{\text{о.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{пип}}}$$

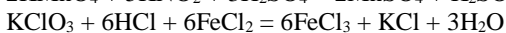
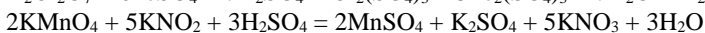
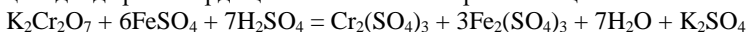
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. Титриметриялық анализдің негізі, оның гравиметриялық анализден қандай айырмашылығы бар?
2. Титриметриялық анализде пайдаланылатын реакциялар қандай шарттарға жауап берулері керек?
3. Қандай заттарды “алғашқы”, “стандартты” заттар дейді, оларға қандай шарттар қойылады?
4. Фиксанал деген не?
5. Титрант, стандартты ерітінді, титрлеудің соңғы нүктесі, эквивалентті нүкте деген ұғымдардың қысқаша түсінігін беріңдер.
6. Молярлы ерітінді, эквиваленттің молярлы концентрациясы, мольэквивалент деген ұғымдардың түсінігін беріңдер.

7. Төмендегі реакциялардағы қышқыл, негіз, тұздардың мольэквиваленттері неге тең?



8. Мына реакциялардағы тотықтырғыштар және тотықсыздандырғыштардың мольэквиваленттері неге тең?



9. Мына ерітінділердің титрін және эквиваленттің молярлы концентрациясын есептендер:

а) HCl 4,0106 г/л

б) H_2SO_4 2,4029 г / 500 мл

в) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2,0036 г /250 мл

г) Na_2CO_3 1,3250 г / 250 мл

10. Мына ерітінділердегі химиялық қосылыстардың массасын (г) табындар:

а) 200,0 мл 0,120 М NaOH

б) 50,0 мл 0,200 М H_2SO_4 $\text{C}(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$

в) 500,0 мл 0,010 М KMnO_4 $\text{C}(1/5 \text{KMnO}_4)$

г) 25,0 мл 0,100 М KSCN

11. 3,0 л 0,100 М HNO_3 ерітіндісін дайындау үшін 2,000 М азот қышқылының неше миллилитрін алу керек?

12. Тығыздығы 1,396 г/мл 40,00 % CaCl_2 ерітіндісінің эквивалентінің молярлы концентрациясын есептендер.

13. Тығыздығы 1,69 г/мл 85,00 % H_3PO_4 бар ерітіндінің молярлығын есептендер.

14. 1,5 л 0,050 М тұз қышқылының ерітіндісін дайындау үшін тығыздығы 1,098 г/мл 20,00 % ерітіндінің қандай көлемін алу керек?

15. Құрамында 0,2586 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ бар ерітіндіні титрлеуге 29,75 мл тұз қышқылы жұмсалды. Тұз қышқылы эквивалентінің молярлы концентрациясын және титрін есептендер.

16. 0,6000 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ суда ерітілді, осы ерітіндіні титрлеуге 27,09 мл NaOH жұмсалды. Натрий гидроксиді эквивалентінің молярлы концентрациясын және титрін есептендер.

17. Таза 1,000 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ еріген ерітіндіні титрлеуге 24,00 мл темір (II) ерітіндісі жұмсалды. Осы ерітінді эквивалентінің молярлы концентрациясын және титрін есептендер.

18. 1,2568 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100,0 мл өлшем колбасында ерітілді. Алынған ерітіндінің 20,00 мл титрлеуге 18,34 мл NaOH жұмсалды. NaOH эквивалентінің молярлы концентрациясын есептендер.

19. Мына өрнектердің $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3}$, $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}}$, $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}}$ түсінігін беріңдер. Келтірілген титрлер қандай заттардың грамм мөлшерін көрсетеді?

20. 0,0340 г AgNO_3 бар ерітіндіні титрлеуге 20,00 мл HCl жұмсалған. $T_{\text{HCl}/\text{AgNO}_3}$ мәнін табыңдар. Бұл ерітінді (HCl) эквивалентінің молярлы концентрациясын неге тең?

21. Мына ерітінділердің титрін табыңдар:

Берілгені:	Табу керек:
а) 0,2500 М HCl	T_{HCl} , $T_{\text{HCl}/\text{CaO}}$
б) 0,0500 М ($1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	$T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}}$
в) 0,1000 М NaOH	T_{NaOH} , $T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$
г) 0,1276 М AgNO_3	T_{AgNO_3} , $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}}$

22. 20,00 мл 0,030 М FeSO_4 ерітіндісін титрлеуге 0,020 М ($1/5 \text{KMnO}_4$) ерітіндісінің неше миллилитрі қажет?

23. 25,50 мл 0,100 М ($1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$) ерітіндісімен әрекеттесуге жұмсалатын Na_2CO_3 -тің массасын табыңдар.

24. 15,00 мл KOH ерітіндісін титрлеуге 18,70 мл титрі 0,002864 г/мл –ге тең HCl ерітіндісі жұмсалды. KOH ерітіндісі эквивалентінің молярлы концентрациясын есептеңдер.

25. Құрамында 1,5320 г NaOH бар ерітіндінің 20,00 мл көлемін титрлеуге 14,70 мл HCl ($T_{\text{HCl}} = 0,003800$ г/мл) жұмсалды. Алғашқы ерітіндінің көлемін табыңдар.

26. 1,0 л ерітінді дайындауға 5,00 мл тығыздығы 1,470 г/мл 57,36 % күкірт қышқылы жұмсалды. Алынған ерітіндінің титрін және эквивалентінің молярлы концентрациясын есептеңдер.

27. 0,2746 г таза Na_2CO_3 -ті титрлеуге 31,45 мл күкірт қышқылы жұмсалды. Осы қышқылдың эквивалентінің молярлы концентрациясын есептеңдер.

28. 1,0890 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ті титрлеуге 25,35 мл калий перманганаты жұмсалды. Калий перманганатының титрін, оның $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ арқылы титрін және эквивалентінің молярлы концентрациясын есептеңдер.

29. 6,2270 г бурадан 250,0 мл ерітінді дайындалды. Осы ерітіндінің 25,00 мл титрлеуге 24,17 мл тұз қышқылы жұмсалды. Бура мен тұз қышқылы ерітінділері эквивалентінің молярлы концентрацияларын есептеңдер.

30. Күкірт қышқылды калий иодиді ерітіндісіне 20,00 мл 0,113 М – 0,113 М ($\frac{1}{5} \text{KMnO}_4$) = KMnO_4 ерітіндісі қосылды. Бөлініп шыққан иодты титрлеуге 25,91 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ жұмсалды. Тиосульфат ерітіндісі эквивалентінің молярлы концентрациясы неге сәйкес?

Тест тапсырмалары

- Титрлеуде индикаторлар қандай мақсатта қолданылады?
 - 1) әрекеттесуші заттар арасындағы реакцияның аяқталғанын анықтау үшін;
 - 2) әрекеттесуші заттар арасындағы эквивалентті қатынасты анықтау үшін;
 - 3) әрекеттесуші заттардың реакция өнімдеріне толық ауысқан сәтін анықтау үшін;
 - 4) ерітіндінің бейтарап реакциясының сәтін анықтау үшін;
 - 5) дұрыс жауап көрсетілмеген.
- Келтірілген теңдеулердің қайсысы А заты ерітіндісі титрін есептеуге дұрыс болып табылады?
 - 1) $\frac{m(A) \cdot 1000}{V_{\text{еріт.}} \cdot M_{\text{Э}}(A)}$; 2) $\frac{m(A)}{m(\text{еріт})} \cdot 100$; 3) $\frac{m(A) \cdot 1000}{V_{\text{еріт.}} \cdot M(A)}$; 4) $\frac{m(A)}{V_{\text{еріт.}}}$;
 - 5) барлық жауаптар дұрыс емес.
- Титрлеу нәтижесі бойынша А заты массасын келтірілген теңдеулердің қайсысымен есептеуге болады?
 - 1) $\frac{C_n \cdot \bar{V}_T \cdot M_{\text{Э}}(A) \cdot V_{\text{мин.}}}{1000 \cdot V_{\text{о.к.}}}$; 2) $\frac{C_l \cdot \bar{V}_T \cdot M_{\text{Э}}(A) \cdot V_{\text{і.е.}}}{1000 \cdot V_{\text{іер.}}}$;
 - 3) $\frac{C_n \cdot \bar{V}_T \cdot M_{\text{Э}}(A) \cdot V_{\text{о.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{мин.}}}$; 4) $\frac{T \cdot \bar{V}_T \cdot M(A) \cdot V_{\text{о.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{мин.}}}$; 5) $\frac{C_n \cdot \bar{V}_T}{V_A}$.
- Қайсы теңдеу жұмыс ерітіндісінің нормальдығын (C_n) оның анықталатын зат бойынша титрімен ($T_{A/B}$) дұрыс байланыстырады? ($M_{\text{Э}}$ – анықталатын зат эквивалентінің молярлы массасының).
 - 1) $C_n^A = \frac{M_{\text{Э}} \cdot 1000}{T_{A/B}}$; 2) $C_n^A = \frac{T_{A/B} \cdot 1000}{M_{\text{Э}}(B)}$; 3) $C_n^A = \frac{M_{\text{Э}} \cdot T_{A/B}}{1000}$;
 - 4) $C_n^A = \frac{T_{A/B}}{M_{\text{Э}} \cdot 1000}$; 5) $C_n^A = M_{\text{Э}} \cdot T_{A/B} \cdot 1000$.
- Қандай жағдайларда жұмыс ерітіндісінің концентрациясын алғашқы зат бойынша анықтау қажет?
 - 1) жұмыс ерітіндісін дайындауға сұйық затты қолданған жағдайда;
 - 2) жұмыс ерітіндісін дайындау үшін қолданылатын зат кристаллогидрат болғанда;
 - 3) жұмыс ерітіндісі интенсивті боялған жағдайда;
 - 4) жұмыс ерітіндісінің нормальдығы уақыт бойынша өзгергенде немесе жұмыс ерітіндісін дайындау үшін қолданылатын зат гигроскопты болса;
 - 5) нормальдықты алғашқы зат бойынша анықтауды әрқашан да өлшеумен алмастыруға болады.
- Қандай жағдайларда кері титрлеу тәсілі қолданылады?

- 1) титрант пен жұмыс ерітіндісі арасындағы реакция тез жүретін жағдайда;
- 2) титрлеуге индикатор таңдап алу мүмкін болмайтын жағдайда;
- 3) титрлеу барысында реакция өте баяу жүретін жағдайда;
- 4) әрекеттесуші заттардың тотығу-тотықсыздану потенциалдары шамасының бір-бірінен айырмашылығы үлкен болған жағдайда;
- 5) әрекеттесуші заттардың тотығу-тотықсыздану потенциалдары шамасы жағынан бір-біріне жақын болған жағдайда.

5 – ТАРАУ

ҚЫШҚЫЛ-НЕГІЗДІК РЕАКЦИЯЛАР

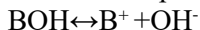
5.1. Қышқылдар мен негіздердің протолиттік теориясы.

Автопротолиз

Қышқылдар мен негіздердің классикалық ұғымы швед химигі Ааррениус ұсынған электролиттік диссоциация теориясына негізделген. Бұл теория бойынша қышқылдар құрамында сутегі бар заттар, диссоциацияланғанда сутегі ионы мен аниондарға ыдырайды.



Ал негіздер құрамында гидроксил топшасы бар заттар, суда ерігенде гидроксил ионы мен катиондарға ыдырайды.



Аррениус теориясының негізгі кемшілігі – диссоциациялану процесіне еріткішің әсерінің ескерілмеуі. Бұл теория сусыз ертінділерге қолданылмайды.

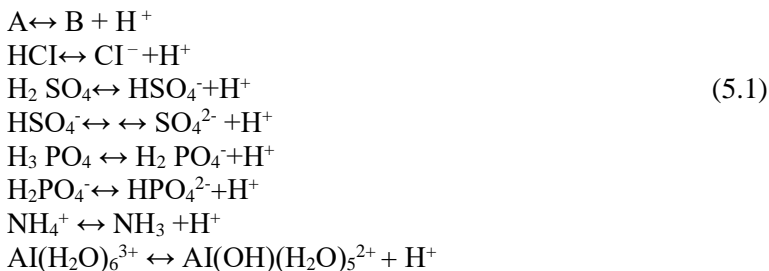
1923 жылы Бренстед және Лоури қышқылдар мен негіздердің протолиттік теориясын ұсынды. Бұл теория бойынша протонды бөліп шығаратын заттар қышқылдар қатарына жатады, протонды қосып алатын заттар – негіздер. Сонымен негіз мынадай реакцияға қатысады:





Әр қышқылға сәйкес негіз пайда болады. Бір протолиттік жүйеге сәйкес қышқыл мен негізді қосарласқан жұп дейді.

Мысалы:



Қышқыл деген ұғым HCl, H₂SO₄ сияқты бейтарап молекулалардан басқа зарядталған HSO₄⁻, NH₄⁺ бөлшектерге де қатысты. Сондықтан қышқылдар бейтарап, анионды және катионды болып бөлінеді. Өзін қышқыл және негіз түрінде көрсететін бөлшектер де болады, олар – амфолиттер.

Реалды жағдайда қышқылды-негіздік реакция екі қосарласқан жұптың арасында жүреді. Жұптың біреуі протонды береді (донор), ал екіншісі оны қосып алады (акцептор). Хлорлы сутегінің судағы ертіндісінде:



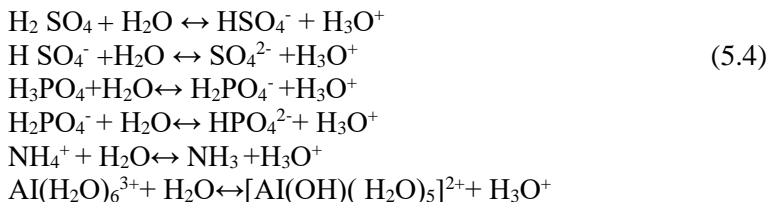
Бұл жағдайда HCl протонның доноры (қышқыл), ал H₂O протонның акцепторы (негіз).

Аммиактың судағы ертіндісінде жүретін реакция:



Бұл жағдайда протонның доноры су (қышқыл), ал оның акцепторы NH_3 (негіз).

Сол сияқты (5.1) теңдіктері:

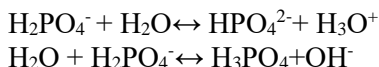


(5.2), (5.4) реакцияларда судың молекуласы протонның акцепторы ролін атқарып тұр, сондықтан ол негіздік қасиет көрсетеді. (5.3) және мына реакцияларда:



судың молекуласы протонның доноры болғандықтан қышқылдық қасиет көрсетіп тұр.

Келтірілген мысалдарда H_2PO_4^- қышқылдық және негіздік қасиет көрсетеді:



Мұндай заттар амфолиттер деп аталады.

Протолиттік теорияның маңызды жетістігіне еріткіштің қышқылды-негіздік тепе-теңдікке тигізетін әсерін ескеруі жатады. Жалпы түрде қышқыл мен негіздің диссоциациялануын былай жазуға болады:



Протонның бір заттан екінші затқа ауысуы газ түріндегі және қатты фазаларда да жүреді.

Қышқылдық та, негіздік те қасиет көрсететін еріткіштерді амфипротты, не амфипротонды еріткіштер дейді. Мысалы, таза суда мынадай протолиттік реакция жүреді:



Протонның бірдей бөлшектердің арасында бірінен біріне ауысуын автопротолиздену, не қышқылды – негіздік диспропорциялану процесі деп атайды. Таза суда H_3O^+ және OH^- иондарының концентрациялары бірдей. Судың концентрациясы тұрақты болғандықтан (55.3 моль/л) (5.6) реакциясының тепе – теңдік константасы:

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad (5.7)$$

Бұл константаны автопротолиздану, не судың иондық көбейтіндісі (K_w) дейді. Автопротолиздену тепе-теңдігі солға қарай ығысқандықтан H_3O^+ , OH^- иондарының активтіктері аз. Сондықтан тәжірибеде бұл мәндердің теріс логарифмін пайдаланған ыңғайлы:

$$-\lg K_w = pK_w ; -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{pH}; -\lg a_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$$

(5.7) теңдігі былай жазылады:

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} \quad (5.8)$$

(5.6) автопротолиздану реакциясы жүргенде бірдей мөлшерде H_3O^+ және OH^- иондары пайда болады. Сондықтан ортаның бейтараптығы осы екі иондардың активтіктерінің теңдігімен анықталады:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-} ; \quad \text{pH} = \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w$$

Егер гидроксоний ионының активтігі гидроксил ионның активтігінен көп болса орта қышқылдық болады:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} > a_{\text{OH}^-} ; \quad \text{pH} < \text{pOH}$$

Керісінше гидроксил ионның активтігі гидроксоний ионның активтігінен көп болса орта негіздік (сілтілік) болады :

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} < a_{\text{OH}^-}; \quad \text{pH} > \text{pOH}$$

K_w мәні температураға байланысты:

Температура, °C	0	25	50	80	100
p K_w	14,92	14,0	13,26	12,60	12,26

25 °C-та $K_w = 1,10^{-14}$

Таза суда және сұйытылған сулы ертінділерде активтікті концентрациямен ауыстыруға болады:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \text{ (моль}^2/\text{л}^2\text{)}$$

Қарапайым түрінде: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}; \quad -\lg K_w = -\lg [\text{H}^+] + (-\lg [\text{OH}^-])$$

$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$ – автопротолиз константасының көрсеткіші.

Амфипротты еріткіштерге (H_{solv}) сәйкес автопротолиздану реакциясының жалпы түрі:



Автопротолиз реакциясында ерткіштің бір молекуласы қышқыл, екінші молекуласы негіз рөлін атқарады. Сондықтан $\text{H}_{\text{solv}} - \text{Solv}^-$ және $\text{H}_{\text{solv}} - \text{H}_2\text{solv}^+$ әрқайсы қосарласқан қышқылды негіздік жұп құрайды. H_2solv^+ иондарын лионий иондары, ал Solv^- лиат иондары дейді. Автопротолиз константасы лионий және лиат иондарының активтіктерінің көбейтіндісіне тең:

$$K_{\text{H}_{\text{Solv}}} = a_{\text{H}_2\text{solv}^+} + a_{\text{Solv}^-};$$

Автопротолиз константасы ерткіштің өте маңызды термодинамикалық сипаттамасы. Автопротолиз көрсеткіші

$pK_{H_{solv}} = - \lg K_{H_{solv}}$ тікелей еріткіштің қышқылдық шкаласының кеңдігін көрсетеді. Егер қышқылдық аралығын

$a_{H_2Solv^+} = I$ -ден $a_{Solv^-} = I$ дейін алсақ, рН мәндерінің аралығы 0-ден $pK_{H_{solv}}$ дейін болады, яғни бұл аралық суға 14,00 тең, метанолға 17,31 –ге тең, сірке қышқылына 12,22-ге тең, т.б.

5.2. Қышқылдар мен негіздердің судағы ерітінділеріндегі тепе-теңдік

Қышқылдар мен негіздердің суда протолиздену дәрежесінде бір-бірінен айырмашылық болуы мүмкін. Күшті протолиттер еріткішпен түгел әрекеттеседі, әлсіз протолит жарым-жартылай әрекеттеседі де, алғашқы заттың едәуір бөлігі тепе-теңдік қоспасында өзгермеген түрде қалады. Мысалы, тұз қышқылының ертіндісінде:

HCl –дың бар молекулалары H_3O^+ және Cl^- иондарына диссоциацияланған .

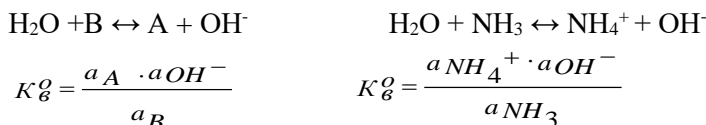
1 М сірке қышқылының ертіндісінде тек 1% – тей қышқыл ацетат-ионы мен гидроксоний – ионына ыдырайды. Қышқыл күшінің сандық өлшемі әрекеттесуші массалар заңын пайдаланып алынған тепе-теңдік константасы болады.



$$K_a^o = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad K_a^o = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}}$$

K_a – қышқылдық константа.

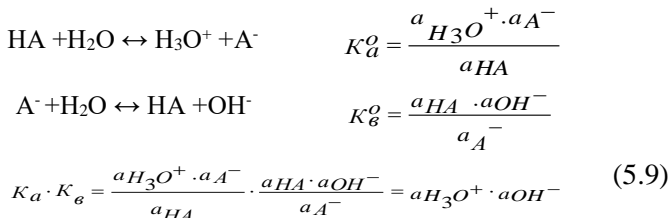
Осы сияқты негіздің протолизденуінен



K_b – негіздік константа.

Жіі K_a мен K_b орнына олардың теріс логарифміне сәйкес pK_a , pK_b – қышқылдық және негіздік константаларының көрсеткіштері алынады

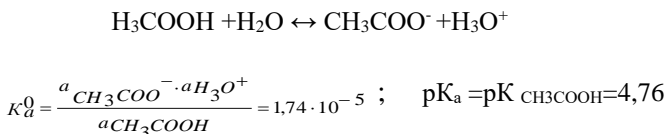
Қосарласқан қышқылды – негіздік жұптың константалары өзара байланысқан:



Белгілі ертіндіде қышқылдық константа мен қосарласқан негіздің негіздік константасының көбейтіндісі осы еріткіштің автопротолиздану константасына тең:

$$K_a \cdot K_b = K_w ; \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14 \quad (5.10)$$

(5.9), (5.10) теңдіктерін пайдаланып қышқылдық не негіздік константасы мәнінен алғашқы затпен қосарласқан қышқылдың не негіздің протолиздену константасын табуға болады. Мысалы:

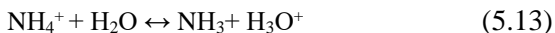


$$\text{p}K_w = \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 14$$

$$\text{p}K_b = \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \text{p}K_w - \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 14 - 4,76 = 9,24,$$



$$K_b^0 = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}} = 1,8 \cdot 10^{-5} ; \quad \text{p}K_b = \text{p}K_{\text{NH}_3} = 4,60$$



$$K_{NH_4^+} = \frac{a_{NH_3} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{NH_4^+}}$$

$$pK_{NH_4^+} + pK_{NH_3} = pK_w; \quad pK_a = pK_{NH_4^+} = pK_w - pK_{NH_3} = 14 - 4,6 = 9,4.$$

Еске алатын бір жай, судағы ерітіндіде қышқылдық және негіздік константалардың сандық мәні классикалық теория бойынша қышқыл мен негіздің диссоциациялану константаларына сәйкес. Мысалы, сірке қышқылына:

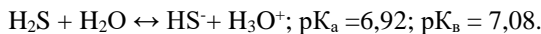
$$K_a = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}}; \quad K_{diss} = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H^+}}{a_{CH_3COOH}}$$

Бұл байланыс классикалық теорияға негізделіп жасалынған анықтама кестелерін пайдалануға мүмкіншілік береді.

(5.11), (5.12) реакциялары классикалық теория бойынша гидролиздену, яғни еріген заттың сумен алмасып ыдырау реакциясына жатады. Протолиттік теориясы шеңберінде бұл жағдайда иондық түріндегі негіз (CH_3COO^-) бен қышқылдың (NH_4^+) протолизі жүреді.

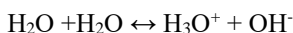
Гидролиздену константасы – қышқылмен қосарласқан негіздің, не негізбен қосарласқан қышқылдың константалары. Сондықтан бұл реакцияларға гидролиздену деген терминді пайдаланбаса да болады.

(5.9) теңдігі бойынша қышқылдың күші қосарласқан негіздің күшіне кері пропорционалды. Мысалы, өте күшті хлор қышқылына $HClO_4$ өте әлсіз негіз ClO_4^- сәйкес. Күші орта протолиттердің тікелей және кері жүретін протолиттік реакцияларының жылдамдығы бір-біріне шамалас, яғни қосарласқан қышқыл мен негіздің константаларының айырмашылығы аз. Мысал:

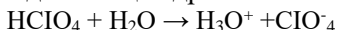


Амфипротты судың молекуласы бір мезгілде әлсіз қышқыл және әлсіз негіз қасиетін көрсетеді. Су протолизденгенде

қатарласқан күшті қышқыл – сольватталған протон H_3O^+ және қатарласқан күшті негіз-гидроксид OH^- пайда болады.



Күшті қышқыл суда ерігенде ол еріткіштің молекуласымен реакцияласу нәтижесінде толық гидроксоний ионына айналады:

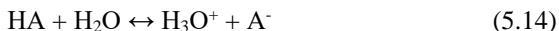


Сондықтан хлор қышқылының күші амфипротты еріткіш судағы гидроксоний ионының қышқылдық күшімен шектеледі. H_3O^+ – сулы ертіндідегі ең күшті қышқыл. Сол сияқты күшті негіз суда ерігенде негіздің күші гидроксил ионының күшіне сәйкес болады. Судағы ертіндідегі ең күшті негіз OH^- -иондары.

Осыған сәйкес HCl , HClO_4 , H_2SO_4 т.б. сияқты толық ионизацияланатын күшті қышқылдардың судағы қышқылдығы бір-біріне тең, себебі олардың күші H_3O^+ – иондарының қышқылдық қасиетімен анықталады. Мұндай әсерді еріткіштің нивелирлеу (тегістеу) әсері дейді. Гидроксил – ионынан гөрі күшті негіздер судағы ертіндіде OH^- деңгейіне дейін нивелирленеді.

5.2.1. Күшті қышқылдар мен негіздердің ертінділері

Протолиттердің рН-ы үлкен дәлдікпен анықталғанда протолиттің еріткіш молекулаларымен әрекеттесуінен пайда болған гидроксоний иондарымен қатар еріткіштің автопротолиті нәтижесінде пайда болған гидроксоний иондарын да еске алу керек.



Егер HA , A^- бөлшектерінің аналитикалық концентрацияларын C_{HA} , C_{A^-} , ал тепе – теңдік концентрацияларын $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$ деп белгілесек

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ж}} - [\text{OH}^-]) \quad (5.16)$$

$$[A^-] = C_{A^-} + ([H_3O^+]_{ж} - [OH^-]) \quad (5.17)$$

(5.14) теңдігінен пайда болған гидроксоний иондарының концентрациясы осы иондардың жалпы концентрациясы

$$([H_3O^+]_{ж} = [H_3O^+]_{НА} + [H_3O]_{H_2O})$$

мен гидроксид -иондарының концентрацияларының айырымына тең $([H_3O^+]_{ж} - [OH^-])$. НА бөлшегінің аналитикалық концентрациясы (5.14) теңдігі бойынша пайда болған H_3O^+ иондарының мөлшеріне кемиді. A^- бөлшегінің аналитикалық концентрациясы керісінше осы мәнге артады (5.16 – 5.17 теңдіктері). НА күшті қышқыл, сондықтан оның протолиздену реакциясы аяғына дейін жүреді де $[НА] = 0$.

5.16. теңдігінен:

$$[H_3O^+] = C_{НА} + [OH^-] = C_{НА} + K_w / [H_3O^+] \quad (5.18)$$

Егер $C_{НА} \gg 10^{-6}$ моль/л болса (5.18) теңдігіндегі екінші мүшені еске алмаса да болады, онда $[H_3O^+] = C_{НА}$, сол сияқты $[OH^-] = C_{A^-}$. Мысалы, 0,01М HCl ертіндісінде $[H_3O^+] = C_{HCl} = 10^{-2}$, рН=2. 0,01М NaOH ертіндісінде $[OH^-] = C_{NaOH} = 10^{-2}$; рОН = 2 , рН = 14 – 2 = 12 .

Егер күшті электролиттің концентрациясы 10^{-6} М төмен болса ($C_{НА} < 10^{-6}$ моль/л), еріткіштің автопротолизі нәтижесінде пайда болған гидроксоний иондарын еске алу қажет. (2.18) теңдігінен:

$$[H_3O^+]^2 - C_{НА} \cdot [H_3O^+] - K_w = 0$$

$[H_3O^+]$ – мәнін табу үшін квадрат теңдікті шешу керек.

5.2.2. Әлсіз қышқылдар мен негіздердің ерітінділері

Әлсіз қышқылдың ертіндісінде протолиттік реакция оннан солға қарай ығысқан, сондықтан ертіндіде қышқыл НА түрінде жүреді, тек оның азғантай мөлшері гидроксоний ионына айналады. Жуық есептеулерде $[НА] \approx C_{НА}$ деп алуға болады. Сонымен қатар:



Келтірілген мәндерді қышқылдық константаның теңдігіне қойсақ:

$$K_a^0 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{A}^-}}{[\text{HA}] \cdot f_{\text{HA}}} = K_a^C \cdot \frac{f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}}$$

Егер $K_a^0 = K_a^C$ деп алсақ:

$$K_a^C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a^C \cdot C_{\text{HA}}}; \quad -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} \lg K_a^C - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}};$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a^C - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}} \quad (5.19)$$

Мысалы: 0,01М а) сірке қышқылының, б) аммоний хлоридінің судағы ертінділерінің рН-ы: $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$

$$\text{а) } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{1}{2} 4,76 - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 3,40;$$

б) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$;

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{NH}_4^+}^C - \frac{1}{2} \lg K_{\text{NH}_4^+} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \cdot 9,4 - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 5,70$$

Әлсіз негіздердің судағы ертіндісінде протолитті реакция оңнан солға қарай ығысқан: $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$. Жуық есептеулерде $[\text{B}] \approx C_B$; $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$

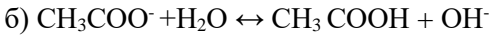
$$K_b^C = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_B}; \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b^C \cdot C_B};$$

$$pOH = 1/2 pK^C_B - 1/2 \lg C_B$$

$$pH = pK_W - pOH = pK_W - (1/2) pK^C_B + (1/2) \lg C_B \quad (5.20)$$

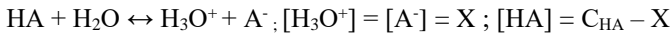
Мысалы: 0,01М а) амиактың, б) сірке қышқылды натрийдің судағы ертінділерінің рН-ы:

$$а) pH = 14 - \frac{1}{2} \lg 4,6 + \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 14 - 2,3 - 1 = 10,70;$$



$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK^C_{CH_3COO^-} + \frac{1}{2} \lg C_{CH_3COO^-} = 14 - \frac{1}{2} \lg 9,2 + \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 14 - 4,6 - 1 = 8,40.$$

Егер протолиттердің ертіндісі өте сұйытылған болса, не қышқылдық (негіздік) константалардың мәні үлкен болса рН – мәнін есептеу күрделенеді:



$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{X^2}{C_{HA} - X}$$

$$X^2 + K_a X - K_a C_{HA} = 0$$

$$X = [H_3O^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\left(-\frac{K_a}{2}\right)^2 + K_a \cdot C_{HA}}$$

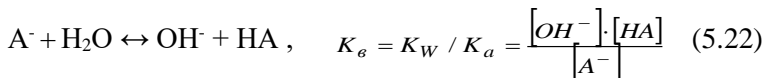
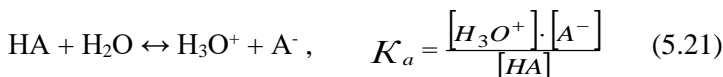
$$\text{не } X = [OH^-] = -\frac{K_e}{2} + \sqrt{\left(-\frac{K_e}{2}\right)^2 + K_e \cdot C_e}$$

5.2.3. Әлсіз қышқыл мен қосарласқан негіздің немесе әлсіз негізбен қосарласқан қышқылдың ертінділері.

Буферлі ертінділер

Қосарласқан қышқылды-негіздік жұбы бар ертінді екі бәсекелес тепе-теңдікке байланысты қышқылдық, сілтілік, не бейтарап болуы мүмкін.

НА-әлсіз қышқылмен оның натрий тұзының NaA қоспасы бар ертіндіде:

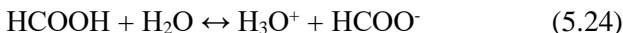


Егер (5.21) тепе-теңдік (5.22) тепе-теңдікке қарағанда оң жаққа көбірек ығысқан болса ертіндінің қышқылдығы (5.21) тепе – теңдіктен анықталады:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}; \quad [\text{HA}] = C_{\text{HA}}; [\text{A}^-] = C_{\text{A}^-}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}}; \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}} \quad (5.23)$$

Мысалы, 0,40 М құмырсқа қышқылы мен 1,0 М құмырсқа қышқылды натрий (натрий формиаты) қоспасы бар ертіндінің рН табыайық:



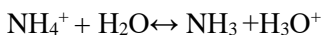
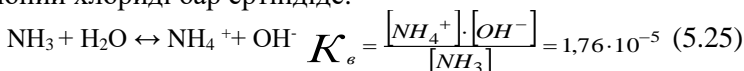
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 1,77 \cdot 10^{-4}; \quad K_b = K_W / K_a = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

$K_a > K_b$, сондықтан ертіндіде (5.24) тепе – теңдік басым жүреді:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-]} = 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,4}{1,0} = 7,08 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

$$\text{pH} = 4,15.$$

Сол сияқты әлсіз негіз ертіндісінде, мысалы аммиак пен аммоний хлориді бар ертіндіде:



$$K_a = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}$$

$K_b > K_a$, сондықтан ертіндіде басым жүретін тепе-теңдік (5.25). Ертіндінің қышқылдығы (5.25) теңдігінен анықталады:

$$[OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}; \quad [NH_3] = C_{NH_3}; \quad [NH_4^+] = C_{NH_4Cl}$$

$$[OH^-] = K_b \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}}; \quad pOH = pK_b - \lg \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}};$$

$$pH = pK_w - pOH = pK_w - pK_b + \lg \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} \quad (5.26)$$

Мұндай қоспалардың ерітінділері буферлі ерітінділер деп аталады. Буферлі ерітінділердің рН-ы оларды сұйылтқанда, не аздап қышқыл мен негіз қосқанда іс жүзінде өзгермейді.

Буферлі ерітіндіні сұйылтқанда қоспаның құрамындағы компоненттердің концентрациялары бірдей өзгереді, сондықтан олардың қатынасы тұрақты болып қалады. (5.23, 5.26-теңдіктері).

Егер бұл ерітіндіге H_3O^+ концентрациясын өзгертетін күшті қышқыл қоссақ (5.21) теңдігі бойынша HA концентрациясы көбейеді ($C_{HA} + [H_3O^+]$), ал A^- концентрациясы азаяды ($C_{A^-} - [H_3O^+]$). Бұл мәндерді (5.23) теңдікке қойсақ

$$pH = pK_a - \frac{C_{HA} + [H_3O^+]}{C_{A^-} - [H_3O^+]}$$

Керісінше, күшті негіз құйсақ HA концентрациясы азайып, A^- концентрациясы артады: ($C_{HA} - [OH^-]$); ($C_{A^-} + [OH^-]$).

$$pH = pK_a - \frac{C_{HA} - [OH^-]}{C_{A^-} + [OH^-]}$$

Мысалы, құрамында 0,1М CH₃COOH және 0,1М CH₃COONa бар буферлі ерітіндінің pH осы ерітіндіге 0,01М HCl, 0,01М NaOH қосса былай өзгереді ($K_{a,CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$; $pK_a = 4,76$):

$$1) \quad pH = pK_a - \lg \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76.$$

2) 0,01М HCl қосқаннан кейін:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{(0,1 + 0,01)}{(0,1 - 0,01)} = 4,76 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,67.$$

Егер 0,01 М HCl- ды таза суға қосса ерітіндінің pH 7-ден 2-ге дейін өзгерер еді, ал буферлі қоспаның pH 0,09-ға ғана өзгереді.

1) 0,01М NaOH қосқанда:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{(0,1 - 0,01)}{(0,1 + 0,01)} = 4,76 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,85$$

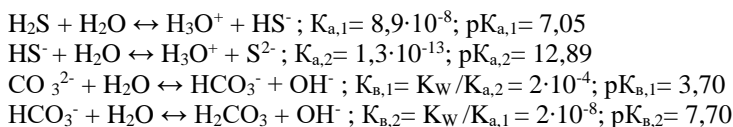
Буферлі қоспа аналитикалық химияда кең қолданылады. Буферлі қоспа буферлік сыйымдылық π деген мәнмен сипатталады, бұл 1 л ерітіндінің pH-ын бір бірлікке өзгертуге жеткілікті қышқыл мен сілтінің мөлшері (моль):

$$\pi = \pm(\Delta C / \Delta pH)$$

Ең жоғарғы буферлік сыйымдылық бар ерітінді бұл компоненттерінің қатынасы 1:1 тең ерітінді.

5.2.4. Көп негізді қышқылдар мен негіздердің ерітінділері

Көп негізді протолиттердің протолизі сатылай жүреді, мысалы:



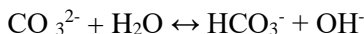
Егер K_1 мен K_2 мәндерінде 1000 еседен артық айырмашылық болса ($K_{a,1}/K_{a,2} > 1000$, не $K_{b,1}/K_{b,2} > 1000$) онда протолиз негізінде бірінші саты бойынша жүреді, келесі реакциялардың жүру дәрежесі өте төмен. Сондықтан келтірілген мысалдарда ерітіндінің рН (2.19) және (2.20) теңдіктерімен есептеледі.

Бөлме температурасында қаныққан ерітіндіде $C_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-1}$ моль/л. Ерітіндінің рН анықтайтын теңдік:



$$pH = \frac{1}{2} \cdot pK_{a,1} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{1}{2} \cdot 7,05 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 4,00$$

Na_2CO_3 ерітіндісіндегі рН анықтайтын реакция:



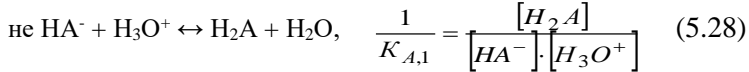
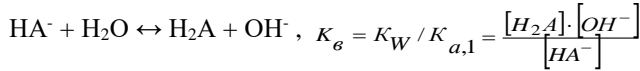
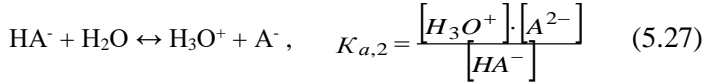
$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot pK_{a,1} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{CO}_3^{2-}}$$

0,1 М Na_2CO_3 ерітіндісін алсақ:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot 3,7 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 11,60$$

5.2.5. Амфолиттердің ерітінділері

Амфолитті электролиттерде екі түрлі тепе-теңдіктер орнайды



Келтірілген (5.27, 5.28) теңдіктерден ерітіндідегі гидроксоний ионының концентрациясы:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] \quad (5.29)$$

$$K_{a,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \text{ теңдігінен } [\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a,2} \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \text{ теңдігінен } [\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{K_{a,1}}$$

$[\text{A}^{2-}]$ және $[\text{H}_2\text{A}]$ мәндерін (5.29) теңдігіне қойсақ:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a,2} \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{K_{a,1}} =$$

$$= \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [\text{HA}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot K_{a,1}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot K_{a,1} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{HA}^-] = K_{a,1} \cdot K_{a,2} [\text{HA}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot (K_{a,1} + [\text{HA}^-]) = K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [\text{HA}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} [\text{HA}^-]}{K_{a,1} + [\text{HA}^-]}} \quad (5.30)$$

Жиі $K_{a,1}$ мәні $[HA^-]$ концентрациясына қарағанда аз болады, сондықтан $K_{a,1}$ еске алмаса да болады, онда (5.30) теңдігі қарапайым күйге келеді:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a,1} \cdot K_{a,2}} \quad (5.31)$$

(5.27), (5.28) теңдіктерінен басқа судың автопротолиздену теңдігін де еске алсақ:



$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= [A^{2-}] - [H_2A] + [OH^-] = \\ &= \frac{K_{a,2} \cdot [HA^-]}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{K_{a,1}} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} \end{aligned}$$

$$[H_3O^+]^2 \cdot K_{a,1} + [H_3O^+]^2 \cdot [HA^-] = K_{a,2} \cdot K_{a,1} \cdot [HA^-] + K_{a,1} \cdot K_w$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a,2} \cdot K_{a,1} [HA^-] + K_{a,1} \cdot K_w}{K_{a,1} + [HA^-]}} \quad (5.32)$$

Егер $K_{a,1} \cdot K_w < K_{a,2} \cdot K_{a,1} \cdot [HA^-]$ және $K_{a,1}$ аз мән болса:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a,1} \cdot K_{a,2}} ; \quad pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_{a,1} + pK_{a,2})$$

Мысалға төмендегі ерітінділердің рН табылық:

$$1) 0,1 \text{ M NaHCO}_3, \quad K_{a,1} = 4,45 \cdot 10^{-7} ; K_{a,2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{a,1} < C_{NaHCO_3}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 4,7 \cdot 10^{-11}} = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л, } pH = 8,30.$$

$$2) 0,001 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$$

Құрамында HPO_4^{2-} аниондары бар $K_{a,2}$ және $K_{a,3}$ константаларын ($K_{a,2} = 6,34 \cdot 10^{-8}$, $K_{a,3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$) және (5.32) теңдігін пайдалансақ:

$$K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdot [HPO_4^{2-}] = 6,34 \cdot 10^{-8} \cdot 4,2 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-23}$$

$$K_{a,2} \cdot K_w = 6,34 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-14} = 6,3 \cdot 10^{-22}$$

$$K_{a,2} < C_{Na_2HPO_4}, 6,34 \cdot 10^{-8} < 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-23} + 6,3 \cdot 10^{-22}}{10^{-3}}} = 8,1 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л, } pH = 9,10$$

Ал, (5.31) теңдігін пайдалансақ:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a,2} \cdot K_{a,3}} = \sqrt{6,34 \cdot 10^{-6} \cdot 4,2 \cdot 10^{-13}} = \sqrt{2,6 \cdot 10^{-20}} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л,}$$

pH = 9,80.

3) 0,01M NaH_2PO_4 ,

Құрамында $H_2PO_4^{2-}$ аниондары бар $K_{a,1}$ және $K_{a,2}$ константаларын пайдаланамыз:

$$K_{a,1} = 7,11 \cdot 10^{-3}; K_{a,2} = 6,34 \cdot 10^{-8}; C_{NaH_2PO_4} = 10^{-2} \text{ M.}$$

$$K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot C_{NaH_2PO_4} = 7,11 \cdot 10^{-3} \cdot 6,34 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2} = 4,5 \cdot 10^{-11}$$

$$4,5 \cdot 10^{-11} > K_{a,1} \cdot K_w = 7,11 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-14} = 7,11 \cdot 10^{-17}$$

(5.32) теңдігін пайдалансақ:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{7 \cdot 10^{-3} \cdot 6,34 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}}{7,11 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-2}}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л, } pH = 4,8$$

0.

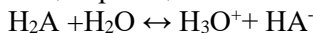
(5.31) теңдігін пайдалансақ:

$$[H_3O^+] = \sqrt{7,11 \cdot 10^{-3} \cdot 6,34 \cdot 10^{-8}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-9}} = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л } pH = 4,2$$

0.

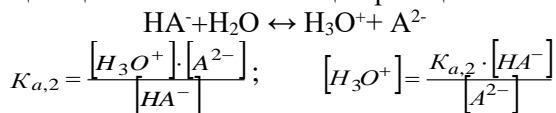
Әлсіз екі және үш негізді қышқылдар мен олардың тұздарынан буферлі ерітінділер дайындауға болады:

1) H_2A және онымен қосарласқан негіз $NaHA$: $H_3A - NaH_2A$

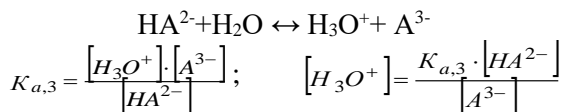


$$K_{a,1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]}; \quad [H_3O^+] = K_{a,1} \cdot \frac{[H_2A]}{[HA^-]}$$

2) NaHA қышқылы және онымен қатарласқан негіз Na₂A:



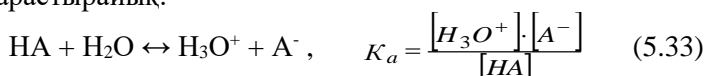
3) Na₂HA қышқыл және онымен қатарласқан негіз Na₃A:



Келтірілген теңдіктерді пайдалану үшін қышқыл мен қосарласқан негіздің концентрациялары үлкен және қышқылдың протолизінің әр сатысына сәйкес константаларының арасында айырмашылықтар көп болу керек.

5.3. Ерітінділер құрамының рН-қа тәуелділігі

Көп жағдайда ерітіндідегі компоненттердің белгілі рН-қа сәйкес концентрацияларын білу қажет, ол үшін әр компоненттің молдік үлесін (α) табады. Ең қарапайым қышқыл-негіздік жүйені қарастырайық:



$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{C_{\text{HA}}}; \quad \alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{C_{\text{HA}}}$$

Осы жүйеге байланысты материалдық балланс теңдігі:

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-], \quad (2.33) \text{ теңдіктен } [\text{A}^-] = K_A \cdot [\text{HA}] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + K_A \cdot [\text{HA}] / [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}] (1 + K_A / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$C_{\text{HA}} / [\text{HA}] = \frac{1}{\alpha_{\text{HA}}} = 1 + K_A / [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\alpha_{HA} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_A}$$

α_{A^-} табу үшін (2.33) теңдіктен $[HA] = [H_3O^+] [A^-] / K_A$

$$C_{HA} = [H_3O^+] [A^-] / K_A + [A^-] = [A^-] \cdot ([H_3O^+] / K_A + 1)$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{K_A}{[H_3O^+] + K_A},$$

Егер екі негізді қышқыл мен оның аниондары бар жүйені қарастырсақ материалдық балланс бойынша:

$$C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (5.34)$$

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{C_{H_2A}}; \quad \alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{C_{H_2A}}; \quad \alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{C_{H_2A}}$$

H_2A қышқылының сатылай протолиздену константаларынан:

$$K_{a,1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]} \quad (5.35)$$

$$K_{a,2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (5.36)$$

$$K_{a,1} \cdot K_{a,2} = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot [A^{2-}]}{[H_2A]} \quad (5.37)$$

$$[HA^-] = K_{a,1} \cdot \frac{[H_2A]}{[H_3O^+]}; \quad [A^{2-}] = \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]^2}$$

$[HA^-]$ мен $[A^{2-}]$ мәндерін материалдық балланс теңдігіне қойсақ

$$C_{H_2A} = [H_2A] + \frac{K_{a,1} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_2A]}{[H_3O^+]^2} =$$

$$= \frac{C_{H_2A}}{[H_2A]} = \frac{[H_3O^+]^2 + K_{a,1}[H_3O^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2}}{[H_3O^+]^2}$$

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a,1} \cdot [H_3O^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2}} \quad (5.38)$$

Осы сияқты α_{HA^-} табу үшін (5.35) , (5.36) теңдіктерден:

$$[H_2A] = \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{K_{a,1}}; \quad [A^{2-}] = \frac{K_{a,2} \cdot [HA^-]}{[H_3O^+]}$$

Табылған мәндерді материалдық балланс теңдігіне қойсақ:

$$C_{H_2A} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HA^-]}{K_{a,1}} + [HA^-] + \frac{K_{a,2} \cdot [HA^-]}{[H_3O^+]} =$$

$$= [HA^-] \cdot \left(\frac{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot K_{a,1} + K_{a,1} \cdot K_{a,2}}{K_{a,1} \cdot [H_3O^+]} \right)$$

$$\alpha_{HA^-} = \frac{K_{a,1} \cdot [H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a,1} \cdot [H_3O^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2}} \quad (5.39)$$

$\alpha_{A^{2-}}$ табу үшін (5.3) , (5.37) теңдіктерден:

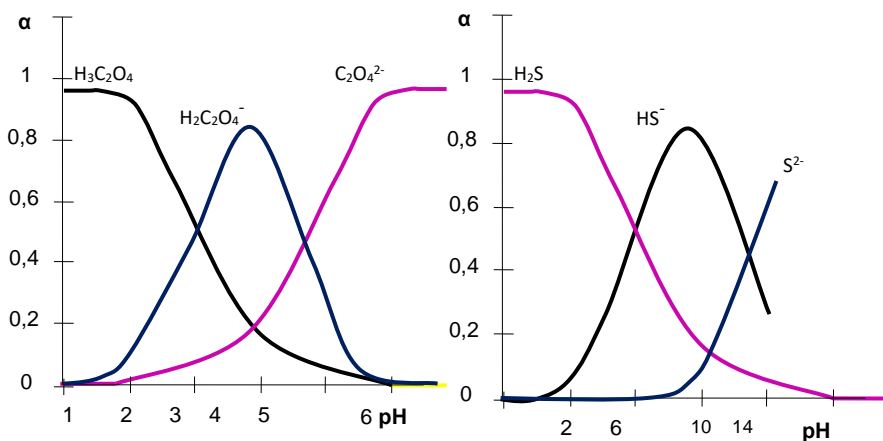
$$[HA^-] = \frac{[A^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{K_{a,2}}; \quad [H_2A] = \frac{[A^{2-}] \cdot [H_3O^+]^2}{K_{a,1} \cdot K_{a,2}};$$

$$C_{H_2A} = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot [A^{2-}]}{K_{a,1} \cdot K_{a,2}} + \frac{[H_3O^+] \cdot [A^{2-}]}{K_{a,2}} + [A^{2-}] =$$

$$= [A^{2-}] \cdot \left(\frac{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot K_{a,1} + K_{a,1} \cdot K_{a,2}}{K_{a,1} \cdot K_{a,2}} \right)$$

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a,1} \cdot [H_3O^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2}} \quad (5.40)$$

Еске алатын бір жәй әр бөлшектің мольдік үлесіне сәйкес теңдіктердің (5.38-5.40) бөлімі бірдей және олардың мәні қышқылдың жалпы концентрациясына (C_{H_2A}) тәуелді емес. Кез келген жүйеде α бар мәндердің қосындысы бірге тең ($\alpha_{H_2A} + \alpha_{HA^-} + \alpha_{A^{2-}} = 1$).



5.1-сурет. Қымыздық қышқылының ерітіндісіндегі бөлшектердің мольдік үлесінің ерітінді рН-на тәуелділігі

5.2-сурет. Күкіртті сутегі қышқылының ерітіндісіндегі бөлшектердің мольдік үлесінің ерітінді рН-на тәуелділігі

Үш және төрт негізді қышқылдар ерітінділеріндегі компоненттердің мольдік үлесін есептеу жоғарыда келтірілген мысалдарға ұқсас:

$$C_{H_2A} = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]$$

$$\alpha_{H_3A} = \frac{[H_3O^+]^3}{[H_3O^+]^3 + K_{a,1} \cdot [H_3O^+]^2 + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_3O^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3}}; \quad (5.41)$$

$$\alpha_{H_2A^-} = \frac{K_{a,1} \cdot [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^3 + K_{a,1} \cdot [H_3O^+]^2 + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_3O^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3}}; \quad (5.42)$$

$$\alpha_{HA^{2-}} = \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_3O^+]}{[H_3O^+]^3 + K_{a,1} \cdot [H_3O^+]^2 + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_3O^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3}}; \quad (5.43)$$

$$\alpha_{A^{3-}} = \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3}}{[H_3O^+]^3 + K_{a,1} \cdot [H_3O^+]^2 + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_3O^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3}}; \quad (5.44)$$

$$C_{H_4A} = [H_4A] + [H_3A^-] + [H_2A^{2-}] + [HA^{3-}] + [A^{4-}]$$

$$\alpha_{H_4A} = \frac{[H_3O^+]^4}{[H_3O^+]^4 + K_{a,1} \cdot [H_3O^+]^3 + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_3O^+]^2 + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdot [H_3O^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdot K_{a,4}} \times \frac{1}{+ K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdot K_{a,4}}; \quad (5.45)$$

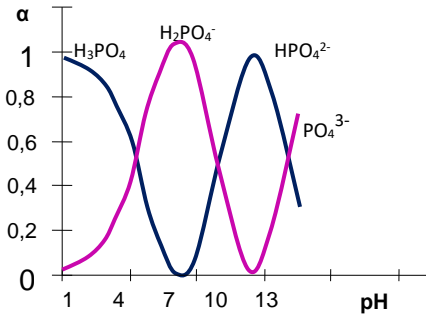
$$\alpha_{H_3A^-} \times \frac{1}{+ K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdot K_{a,4}}; \quad (5.46)$$

$$\alpha_{H_2A^{2-}} = \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^4 + K_{a,1} \cdot [H_3O^+]^3 + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_3O^+]^2 + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdot [H_3O^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdot K_{a,4}} \times \frac{1}{+ K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdot K_{a,4}}$$

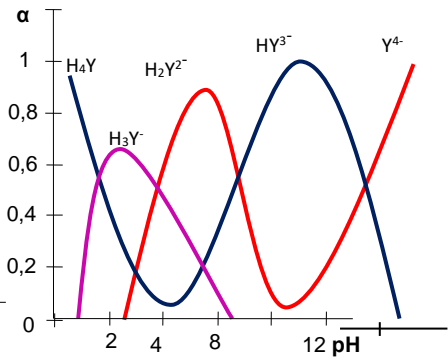
$$\times \frac{1}{+ K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdot K_{a,4}}; \quad (5.47)$$

$$\alpha_{A^{4-}} = \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdot K_{a,4}}{[H_3O^+]^4 + K_{a,1} \cdot [H_3O^+]^3 + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot [H_3O^+]^2 + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdot [H_3O^+] +$$

$$\times \frac{1}{+ K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,3} \cdot K_{a,4}}; \quad (5.48)$$



5.3-сурет. Фосфор қышқылының ерітіндісіндегі бөлшектердің мольдік үлесінің ерітінді рН-на тәуелділігі.



5.4-сурет. Этилендиаминтетрасірке қышқылының ерітіндісіндегі бөлшектердің мольдік үлесінің ерітінді рН-на тәуелділігі. $K_{a,1}=10^{-2}$; $K_{a,2}=1,8 \cdot 10^{-3}$; $K_{a,3}=6,9 \cdot 10^{-7}$; $K_{a,4}=5,5 \cdot 10^{-11}$.

Келтірілген мәліметтерден H_2A протолизденгенде пайда болатын бөлшектердің үлесі ерітінді рН-на және сатылай протолиздену константасының мәндеріне байланысты. Мысалы, қымыздық қышқылы ($K_{a,1}=5,6 \cdot 10^{-2}$; $K_{a,2}=5,4 \cdot 10^{-5}$) мен күкіртті сутегі қышқылының ($K_{a,1}=8,9 \cdot 10^{-6}$; $K_{a,2}=1,3 \cdot 10^{-13}$) тепе-теңдік диаграммаларынан оксалат-ионының ($C_2O_4^{2-}$) үлесі рН 7,0-де бірдің шамасында, ал осы рН-та сульфид-ионының (S^{2-}) үлесі $5 \cdot 10^{-7}$, тек рН 12 кеткенде $\alpha(S^{2-}) = 0,1$, ал рН = 13-те 0,5 сәйкес.

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар:

1. Бренстед-Лоури теориясы тұрғысында қышқылдардың, негіздердің және амфолиттердің анықтамасын беріңдер.

2. Қосарласқан қышқыл мен негіз жұбының протолиздену константалары қалай байланысқан? Сәйкес формуланы қорытып шығарыңдар.

3. Судың, сұйық аммиактың, сусыз сірке қышқылының автопротолиздену теңдіктерін жазыңыз.

4. Бренстед-Лоури теориясы тұрғысынан гидролиз құбылысын сипаттаңыз.

5. Буферлі қоспалардың мысалдарын келтіріңдер. Буферлі қоспаның рН-ы оған қышқыл не негіз қосқанда өзгермейді десе болады, неге?

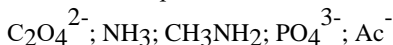
5.5. Тест тапсырмалары

1. HNO_2 ерітіндісіндегі H^+ - иондары концентрациясын есептеуде қандай теңдеуді пайдалануға болады?

$$1) [\text{H}^+] = C_{\text{HNO}_2}; \quad 2) [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{дис}} \cdot C_{\text{HNO}_2}}; \quad 3) [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{дис}}};$$

$$4) [\text{H}^+] = \sqrt{C_{\text{HNO}_2}}; \quad 5) [\text{H}^+] = K_{\text{дис}} \cdot C_{\text{HNO}_2}.$$

2. Мына негіздердің қайсысы ең әлсіз болып табылады?



$$1) \text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{pK}_\text{B} = 9,73); \quad 2) \text{NH}_3 (\text{pK}_\text{B} = 4,75);$$

$$3) \text{CH}_3\text{NH}_2 (\text{pK}_\text{B} = 3,28); \quad 4) \text{PO}_4^{3-} (\text{pK}_\text{B} = 12,38);$$

$$5) \text{Ac}^- (\text{pK}_\text{B} = 9,25).$$

3. Жалпы НА формуласымен көрсетілген әлсіз қышқыл ерітіндісінің рН-ы қайсы теңдікпен анықталады?

$$1) \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_\text{a} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{НА}}; \quad 2) \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_\text{a} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{НА}};$$

$$3) \text{pH} = \frac{1}{2} \lg K_\text{a}; \quad 4) \text{pH} = \text{pK} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{НА}};$$

$$5) \text{pH} = \frac{1}{2} \text{K}_\text{a} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{НА}}.$$

4. Мына қосылыстардың қайсысы сулы ерітіндіде амфолит болады?



5. Ацетатты буфер ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) ерітіндісінде H^+ - иондарының концентрациясы қандай теңдеумен есептеледі?

$$1) [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COONa}}};$$

- 2) $[H^+] = K_{CH_3COOH} \cdot C_{CH_3COOH} / C_{CH_3COONa}$;
- 3) $[H^+] = K_w / \sqrt{K_{\text{дәйәд}} \cdot C_{CH_3COONa}}$;
- 4) $[H^+] = K_w / [OH^-]$;
- 5) $[H^+] = C_{\text{HAc}}$.
6. МеОН сиякты суда еритін әлсіз негіздердің қасиетін қандай жауап дұрыс сипаттайды?
- 1) $[H^+] = \sqrt{K_C}$; 2) $[H^+] = 10^{-14} / \sqrt{K_C}$;
- 3) $pH = 14 + (1/2)pK \square (1/2)lgC$; 4) $pOH = pK + lgC$;
- 5) дұрыс жауап берілмеген.
7. Күкіртті қышқыл ерітіндісінде сутек иондарының концентрациясын қандай теңдеумен анықтауға болады:
- ($K_1 = 1,7 \times 10^{-2}$; $K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$)
- 1) $[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$; 2) $[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot C_{H_2SO_3}}$; 3) $[H^+] = \sqrt{K_1}$;
- 4) $[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot C_{H_2SO_3}}$; 5) $[H^+] = \sqrt{K_2}$.
8. CH_3COONa тұзы ерітіндісінде OH^- -иондарының концентрациясы қандай теңдеумен есептеледі:
- 1) $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_T}$; 2) $[OH^-] = K_B \cdot C_T$; 3) $[OH^-] = \frac{K_w}{K_a \cdot C_T}$;
- 4) $[OH^-] = K_a \cdot C_T$; 5) $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_a}{K_w} C_T}$.
9. Аммиактың сулы ерітіндісіндегі H^+ -иондарының концентрациясын қандай теңдеумен есептеуге болады? ($K_{NH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$)
- 1) $[H^+] = K_w / \sqrt{K_{NH_4OH} \cdot C_{NH_4OH}}$; 2) $[H^+] = K_w / C_{NH_4OH}$;
- 3) $[OH^-] = C_{NH_4OH}$; 4) $pH = 14 + lg C_{NH_4OH}$;
- 5) дұрыс жауап берілмеген.
10. 100 мл 0,1М CH_3COONa және 100 мл 0,1М CH_3COOH ерітінділері араластырылған. Түзілген ерітіндінің pH нешеге тең? ($K_{CH_3COOH} = 10^{-5}$)
- 1) 5,0; 2) 1,0; 3) 3,0; 4) 7,0; 5) 8,0.
11. C_6H_5COOH қышқылына мына қосылыстардың қайсысы қосарланған негіз болады?

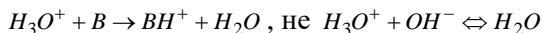
- 1) NH_3 сұйық; 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$;
 4) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; 5) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$.
12. Мына қышқылдармен: 1) NH_4^+ ; 2) H_2CO_3 ; 3) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 4) H_2PO_4^- ;
 5) H_2S қосарланған ең әлсіз негізді көрсетіңіз:
- 1) NH_3 ($\text{pK}_\text{B} = 4,75$); 2) HCO_3^- ($\text{pK}_\text{B} = 7,75$);
 3) HC_2O_4^- ($\text{pK}_\text{B} = 12,75$); 4) HPO_4^{2-} ($\text{pK}_\text{B} = 6,88$);
 5) HS^- ($\text{pK}_\text{B} = 7,08$).
13. Буферлік қасиетке құрамы төмендегідей жүйе ие:
 1) HCl және NaCl ; 2) NaOH және Na_2SO_4 ;
 3) CH_3COOH және CH_3COONa ; 4) CH_3COOH және HCOOH ;
 5) NH_4NO_3 және NH_4Cl .
14. Бренстед-Лоуридің протолиттік ілімі тұрғысынан келтірілген қосылыстар қатарының қайсысы сулы ерітіндіде қышқыл болады?
 1) HF , F^- , CO_3^{2-} , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$;
 2) NH_3 , H_2S , H_2O , NH_4^+ ;
 3) HNO_2 , I^- , Br^- , Cl^- ;
 4) HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 , OH^- ;
 5) HSO_4^- , NH_4^+ , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, H_2SO_4 .
15. Бренстед-Лоуридің протолиттік ілімі тұрғысынан келтірілген қосылыстар қатарының қайсысы сулы ерітіндіде негіз болады?
 1) F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;
 2) H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{2-} , S^{2-} ;
 3) $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$, HNO_3 , NH_3 ;
 4) O^{2-} , OH^- , H_2O , HClO_4 ;
 5) I^- , HI , Cl^- , HCl .
16. Келтірілген реакциялардың қайсысы автопротолиз реакциясы болып табылады?
 1) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$;
 2) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$;
 3) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$;

- 4) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$;
- 5) $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$.
17. Бренстед-Лоуридің протолиттік ілімі бойынша қосарланған қышқылдар мен негіздер арасындағы сәйкестік келтірілген теңдеулердің қайсысында дұрыс көрсетілген?
- 1) $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$;
қ-л.1 нег.2 қ-л.2 нег.1
- 2) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$;
нег.2 қ-л.1 нег.1 қ-л.2
- 3) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{COO}^-$;
қ-л.1 нег.2 қ-л.2 нег.1
- 4) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$;
қ-л.1 нег.2 нег.1 қ-л.2
- 5) $\text{HCl} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$.
қ-л.1 нег.2 қ-л.2 нег.1
18. Қышқылдық сулы ерітінді үшін дұрыс теңдеу:
- 1) $[\text{H}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-]$; 2) $[\text{OH}^-] > 10^{-7} > [\text{H}^+]$;
3) $[\text{H}^+] = 10^{-7} = [\text{OH}^-]$; 4) $[\text{H}^+] > 10^{-14} < [\text{OH}^-]$;
5) $[\text{H}^+] = 10^{-14} = [\text{OH}^-]$
19. Әр қайсысы амфолит бола алатын қосылыстар қатарын көрсетіңіз:
- 1) HCO_3^- , H_2PO_4^- , H_2O ; 2) CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , NH_3 ;
3) HSO_4^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ ; 4) HSO_3^- , S^{2-} , H_2BO_3^- ;
5) PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-
20. Судың автопротолиз процесін қайсы сызбанұсқа мейлінше дәл бейнелейді?
- 1) $\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$;
2) $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}^{2-}$;
3) $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$;
4) су автопротолиздену реакциясына түспейді;
5) $2\text{H}^+ + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

ҚЫШҚЫЛ-НЕГІЗДІК ТИТРЛЕУ

6.1. Қышқыл-негіздік титрлеудің мәні

Қышқылды-негіздік титрлеу қышқылдар мен негіздердің арасындағы реакцияларға негізделген.



Пайдаланатын титрантка байланысты бұл әдісті алкалиметрия (титрант-негіз) және ацидиметриялық (титрант-қышқыл) титрлеу деп екіге бөлуге болады.

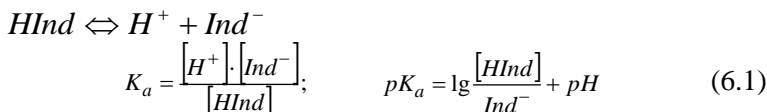
Ацидиметриялық титреу күшті, әлсіз негіздерді, негіздік тұздарды, негіздік қасиет көрсететін әлсіз қышқылдардың тұздарын т.б. анықтауға қолданылады. Алкалиметриялық титрлеумен күшті және әлсіз қышқылдарды, қышқыл тұздарды, қышқылдық қасиет көрсететін әлсіз негіздердің тұздарын т.б. анықтайды.

Протолиттік реакциялар титриметриялық анализде пайдалынатын реакцияларға қойылатын шарттарға толық жауап береді. Реакция жылдам, белгілі стехиометриялық қатынаста жүреді. Қышқылды не негізді титрлегенде K_a және K_b мәніне байланысты реакция аяғына дейін жүретін жағдайды жеңіл жасауға болады. Ал эквиваленттік нүктені анықтауға жиі қышқылды-негіздік индикаторлар пайдаланылады, сонымен қатар кейбір физика-химиялық әдістерді де пайдалануға болады – потенциометрия, кондуктометрия, амперометрия, фотометрия т.б.

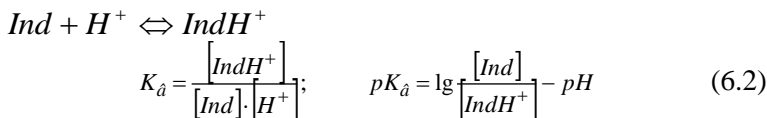
6.2. Қышқыл-негіздік индикаторлар

Қышқылды-негіздік индикаторлар – суда әлсіз протолиттік қасиет көрсететін органикалық қышқылдар $HInd$ мен негіздер Ind .

Қышқылдық индикаторлар:



Негіздік индикаторлар:



pK_a , pK_b – индикатордың қышқылдық және негіздік константаларының көрсеткіштері.

Индикатордың ионизацияланбаған түрінің түсі мен ион түрінде жүретін бөлшектерінің түсінің арасында айырмашылық болады.

Егер $[HInd]/[Ind^-]$ қатынасы бірге тең болса

$$pK_{\hat{a}} = pH + \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]} = pH + \lg 1 = pH = pT, \quad \text{онда}$$

$pH = pK_{\text{инд}}$ тең индикатордың көрсеткішін титрлеу көрсеткіші (pT) деп белгілейді. Бұл нүктеде индикатордың 50 % қышқылдық, 50 % негіздік түрінде жүреді, яғни титрлеу көрсеткіші индикатордың екі түрінің концентрациясы бір-біріне тең жағдайға сәйкес pH - пен анықталады. Әдетте адамның көзі екі боялған заттың қоспасынан жуық мәнмен 10 есе артық мөлшерде жүрген түрінің бояуын көреді. Егер $[HInd]/[Ind^-] = 10/1$ болса ерітіндінің бояуы индикатордың қышқылдық түрінің түсіне сәйкес болады, ал $[HInd]/[Ind^-] = 1/10$ болса, онда ол индикатордың негіздік түрінің түсіне сәйкес болады. (6.1) теңдігінен:

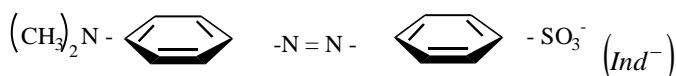
$$pH = pK_a - \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]}; \quad [HInd]/[Ind^-] = 10/1 \quad \text{болғанда} \quad pH = pK_a + 1$$

Индикатор өзінің түсін $\Delta pH = pKa \pm 1$ аралығында өзгертеді. Бұл рН аралығын индикатордың түсін ауыстыру аралығы деп атайды. 6.1. кестеде жиі пайдаланылатын индикаторлардың сипаттамалары келтірілген.

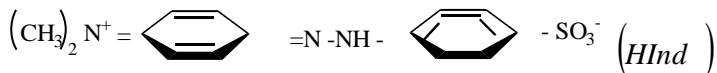
6.1. – кесте

Индикатор	pK_{Ind}	Түсі ауысу аралығы	рТ	Түсі	
				Қышқылды түрі	Негіздік түрі
Метилді сары	3,1	$2,7 \div 4,0$	3,0	қызыл	сары
Метилоранж	3,5	$3,2 \div 4,4$	4,0	қызыл	сары
Метилді қызыл	5,0	$4,2 \div 6,2$	5,5	қызыл	сары
Фенолды қызыл	8,0	$6,8 \div 8,2$	7,5	сары	қызыл
Фенолфталеин	8,7	$8,0 \div 9,8$	9,0	түссіз	күлгін-қызыл

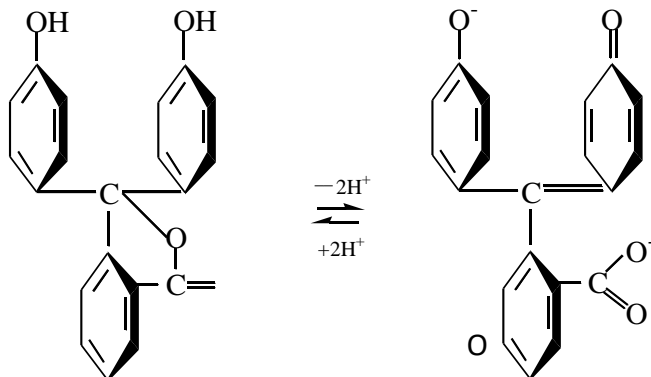
Индикаторлардың түсінің өзгеруі олардың құрамындағы бір хромофорлы топшаның екінші хромофорлы топшаға айналуында. Мысалы, метилоранж индикаторының сілтілік ортадағы құрамы:



Бұл қосылыстың бояуы хромофорлы азотопшасына ($-\text{N}=\text{N}-$) байланысты. Протонды қосып алғанда, яғни негіздік түрінен қышқылды түріне ауысқанда хромофорлы хиноидты топша пайда болады:



Не фенолфталеин индикаторының түссіз қышқылдық түрінен боялған негіздік түріне ауысуы жаңа хромофорлы, көрінетін жарықтың спектрлерін жұтатын хиноидты топшаның пайда болуында:



Кей жағдайда бір индикатордың орнына екі индикатордың қоспасын, не индикатор мен бояғыштың қоспасын алған тиімді. Мысалы, метилоранж бен индигокармин қоспасы ерітіндінің рН 4 болғанда сұр түсті, бұдан қышқылдау ортада ол күлгін түске ауысады. Мұндай индикаторды дайындау үшін 1 г метилоранжды 2,5 г индигокарминмен араластырып 1 л суда ерітеді.

Қышқылды-негіздік индикаторлар мынандай шарттарға жауап берулері керек: олар сезімтал, екі түрі ашық боялған, бояуының ауысу аралығы кішкентай, екі түрінің арасындағы тепе-теңдік тез орнайтын болуы керек.

6.3. Қышқыл-негіздік титрлеу қисықтары

Титриметриялық әдісте таңдап алған реакцияларды титриметриялық анализде пайдалануға бола ма, болса эквивалентті нүктені анықтауға қандай индикатор сәйкес келеді деген сұрақтарға жауап беру үшін құйылған титранттың көлеміне байланысты ерітіндінің рН-ның өзгеруін көрсететін титрлеу қисығын құру қажет. Кей жағдайда титрлеу қисығын математикалық өңдеу керек болса, абцисса өсіне титрант көлемінің (V_R) орнына бұл көлемнің құрамында реагенттің стехиометриялық мөлшері бар көлемге ($V_{P,стех.}$) қатынасын алған жөн – $\tau = V_R / V_{P,стех.}$, τ – титрлену дәрежесі.

Титрлеу қисығын құру үшін ерітіндінің эквивалентті нүктеге дейінгі, эквивалентті нүктедегі және эквивалентті нүктеден кейінгі рН мәндері есептеледі.

6.4. Күшті қышқылды күшті негізбен титрлеу

10,00 мл 0,100 М тұз қышқылын 0,100 М натрий гидроксидімен титрлеуін қарастырайық. Эквивалентті нүктеге дейінгі ерітіндінің рН -ы, тұз қышқылы судағы ерітіндісінде түгел протонизацияланатындықтан, тирленбей қалған бос қышқылдың аналитикалық концентрациясымен анықталады. Титрлегенге дейін 0,100 М HCl – ға сәйкес:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{HCl} = -\lg 10^{-1} = 1,0$$

Титрлей бастағанда эквивалентті нүктеге дейін тұз қышқылының бос концентрациясы, оған сәйкес сутегі ионының концентрациясы былай анықталады:

$$[H^+] = C_{HCl} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} - C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$$

не жалпы түрде:

$$[H^+] = \frac{C_{HA} \cdot V_{HA} - C_B \cdot V_B}{V_{HA} + V_B}$$

V_{HA} - титрлеуге алынған қышқылдың көлемі; V_B - құйылған негіздің көлемі; C_{HA} және C_B – қышқыл мен негіздің эквивалентінің молярлы концентрациясы. Мысалы, 10,00 мл 0,100 М HCl – ға 9,00 мл 0,100М NaOH-ты қоссақ:

$$[H^+] = \frac{10,00 \cdot 0,100 - 9,00 \cdot 0,100}{10,00 + 9,00} = \frac{1,00 \cdot 0,100}{19,00} = 5,3 \cdot 10^{-3} M$$

Эквивалентті нүктеде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$, ал рН=7,0.

Эквивалентті нүктеден кейін, негіздің артық мөлшері құйылғандықтан, ерітіндінің рН-ы артық құйылған негіздің бос концентрациясымен анықталады:

$$[OH^-] = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$$

жалпы түрде:

$$[OH^-] = \frac{C_B \cdot V_B - C_{HA} \cdot V_{HA}}{V_{HA} + V_B}$$

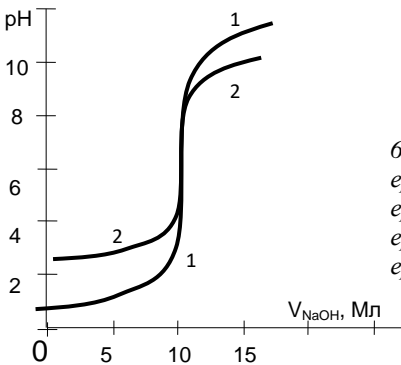
ал $[H^+]$ мәні судың иондық көбейтіндісіннен $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ табылады: $[H^+] = 10^{-14} / [OH^-]$

Алынған қышқылды тирлеу нәтижесі 6.2 кестеде келтірілген.

6.2 – кесте

10,00 мл 0,100 М НСІ ерітіндісін 0,100 М NaOH ерітіндісімен титрлеу нәтижелері

$V_{B(NaOH)}$, мл	$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
0,00	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,00	$1 \cdot 10^{-13}$	13,0
5,00	$3,3 \cdot 10^{-2}$	1,5	$3,0 \cdot 10^{-13}$	12,5
9,00	$5,3 \cdot 10^{-3}$	2,3	$1,9 \cdot 10^{-12}$	11,7
9,90	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,3	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,7
9,99	$5,0 \cdot 10^{-5}$	4,3	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,7
10,00	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
10,01	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,7	$5,0 \cdot 10^{-5}$	4,3
10,10	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,7	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,3
11,00	$2,1 \cdot 10^{-12}$	11,7	$4,8 \cdot 10^{-3}$	2,3



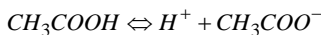
6.1 – сурет. 1-10,00 мл 0,100 М НСІ ерітіндісін 0,100 М NaOH ерітіндісімен, 2-10,00 мл 0,010 М НСІ ерітіндісін 0,100 М NaOH ерітіндісімен титрлеу қисықтары.

Келтірілген нәтижелерден (6.2 – кесте, 6.1 – сурет) ерітіндінің рН тек эквиваленттік нүкте тұсында күрт өзгереді, ал бұл нүктеге дейін және одан кейін рН мәнінің өзгеруі өте баяу. рН – тың 4,3 тен 9,7 ге күрт өзгеруі (1-қисық) құйылған натрий гидроксидінің 9,99 мл ÷ 10,01 мл көлемі аралығында жатыр, яғни титрлеу қисығының эквивалентті бөлігінде жатыр. Сондықтан эквивалентті нүктені анықтауға рТ мәні келтірілген рН аралығында жатқан кез-келген индикаторларды пайдалануға болады. Олар – метилоранж (рТ=4), метилді қызыл (рТ=5,5), фенолды қызыл (рТ=7,5), фенолфталеин (рТ=9,0). 6.1 – суретте көрсетілгендей, егер сұйытылған ерітінділер пайдаланылса (2-қисық) титрлеу қисығының эквивалентті бөлігі кішірейді. 0,010 М НСІ ерітіндісін 0,010 М NaOH ерітіндісімен титрлегенде эквиваленттік бөлік рН –тың 5,3 пен 8,7 мәндерінің аралығында жатыр, бұл жағдайда индикатор ретінде метилоранжды пайдалануға болмайды. Күшті протолиттерді, егер олардың концентрациясы 0,001 М – ден кіші болса, титрлеу мүмкін емес, себебі титрлеу қисығында эквивалентті бөлікті байқау қиын болады.

6.5. Әлсіз қышқылды күшті негізбен титрлеу

10,00 мл 0,100 М CH_3COOH ерітіндісін 0,100 М NaOH ерітіндісімен титрлеуді қарастырайық. Сірке қышқылы әлсіз қышқыл болғандықтан оның протолитиздену реакциясы $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ аз мөлшерде жүреді.

Қарапайым түрде



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad (6.3)$$

K_a мәні аз болғандықтан $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ деп алуға болады; $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – сірке қышқылының жалпы концентрациясы (6.3) – теңдіктен $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{CH_3COOH}}; [H^+]^2 = K_a \cdot C_{CH_3COOH}; [H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{CH_3COOH}}$$

Осыдан $pH = \frac{1}{2} \cdot pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{CH_3COOH}$. Титрлегенге дейін

$$0,100M \text{ сірке қышқылының } pH = \frac{1}{2} \cdot 4,74 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = \frac{1}{2} \cdot 5,74 = 2,87.$$

Титрлей бастағанда эквивалентті нүктеге дейін ерітіндіде бос қышқылмен қатар реакцияласу нәтижесінде пайда болған осы қышқылдың тұзы жүреді. Мысалы, 10,00 мл 0,100 М сірке қышқылына 9,0 мл 0,100 М NaOH ерітіндісін қоссақ 1,00 мл 0,100 М CH_3COOH реакцияласпай қалады да, реакция нәтижесінде 9,00 мл 0,100 М CH_3COONa пайда болады. Бұл жағдайда $[CH_3COOH] = C_{CH_3COOH}$ және $[CH_3COO^-] = C_{CH_3COONa}$ деп алуға болады, себебі (6.3) теңдік бойынша ерітіндіде CH_3COO^- көп болса, реакция түгел солға қарай ығысады.

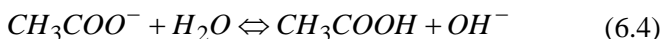
Сірке қышқылының қышқылдық константасынан:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}; [H^+] = \frac{K_a \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_a \cdot C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}}$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}}; C_{CH_3COOH} = \frac{1,00 \cdot 0,100}{19,00}$$

$$C_{CH_3COONa} = \frac{9,00 \cdot 0,100}{19,00}; pH = 4,74 - \lg \frac{1,00}{9,00} = 4,74 + 0,95 = 5,69$$

Эквивалентті нүктеде ерітіндіде концентрациясы қышқылдың концентрациясына тең тек CH_3COONa тұзы жүреді (0,100 М). CH_3COO^- әлсіз негіз болғандықтан



$$K_a = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \text{ және (6.4) теңдігінен } [CH_3COOH] = [OH^-]$$

Қатарласқан қышқыл мен негіздің константаларының көбейтіндісі судың иодық көбейтіндісіне тең екенін еске алсақ:

$$K_{CH_3COO}^{\hat{a}} - K_{CH_3COOH}^{\hat{a}} = K_W$$

$$K_{CH_3COO}^B = \frac{K_W}{K_{CH_3COOH}^A} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,67 \cdot 10^{-10} \quad \text{сандық мәнін}$$

табуға болады, осыдан:

$$K_{\hat{a}} = \frac{[OH^-]^2}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_W}{K_{\hat{a}}} ; [OH^-]^2 = \frac{K_W [CH_3COO^-]}{K_{\hat{a}}} ;$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot [CH_3COO^-]}{K_{\hat{a}}}} ;$$

K_B мәні өте аз болғандықтан $[CH_3COO^-] \approx C_{CH_3COONa}$ деп алуға болады. Онда

$$pOH = \frac{1}{2} pK_W - \frac{1}{2} pK_{\hat{a}} - \frac{1}{2} \lg C_{CH_3COONa} ;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} pK_W + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \lg C_{CH_3COONa} = 7 + \frac{1}{2} 4,75 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 8,87.$$

Эквивалентті нүктеден кейін ерітіндіде NaOH-тың артық мөлшері пайда болады да, ерітіндінің рН-ы бос жүрген NaOH мөлшерімен анықталады. 10,0 мл 0,100 М сірке қышқыл ерітіндісіне 10,01 мл 0,100 М NaOH құйсақ, 0,01 мл 0,100 М NaOH артық қалады:

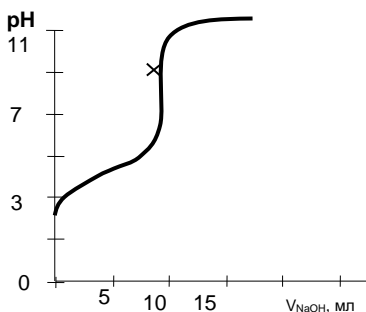
$$[OH^-] = \frac{0,01 \cdot 0,100}{20,01} = 5 \cdot 10^{-5} ; pOH = 4,3 ; pH = 14 - pOH = 14 - 4,3 = 9,70$$

10,00 мл 0,100 М CH_3COOH ерітіндісін 0,100 М NaOH ерітіндісімен
титрлеу нәтижесі

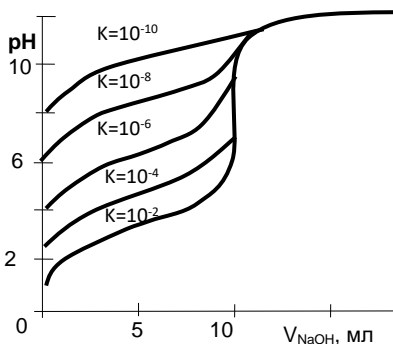
V_{NaOH} , мл	$[OH^-]$	pOH	$[H^+]$	pH
0,00	$7,4 \cdot 10^{-12}$	11,13	$1,35 \cdot 10^{-3}$	2,87
5,00	$5,5 \cdot 10^{-10}$	9,26	$1,82 \cdot 10^{-5}$	4,74
9,00	$5,0 \cdot 10^{-9}$	8,30	$2,00 \cdot 10^{-6}$	5,70
9,90	$5,5 \cdot 10^{-8}$	7,26	$1,82 \cdot 10^{-7}$	6,74
9,99	$5,5 \cdot 10^{-7}$	6,26	$1,35 \cdot 10^{-8}$	7,74
10,00	$7,4 \cdot 10^{-6}$	5,13	$1,35 \cdot 10^{-9}$	8,87
10,01	$5,0 \cdot 10^{-5}$	4,30	$2,00 \cdot 10^{-10}$	9,70
10,10	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30	$2,00 \cdot 10^{-11}$	10,70
11,00	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30	$2,00 \cdot 10^{-12}$	11,70

Келтірілген кесте мен суреттен бұл титрлеу қисығының эквивалентті нүктесі ерітіндінің pH 7-ден жоғары бөлігінде жатыр. Сондықтан бұл жағдайда эквивалентті нүктені анықтауға индикатор ретінде рТ=9 тең фенолфталеинді қолдануға болады.

6.3 – суретте көрсетілгендей эквивалентті бөліктің мәні қышқылдың аналитикалық концентрациясымен қатар протолиздену константасы K_a – мен де анықталады. K_a мәні $1 \cdot 10^{-8}$ тең қышқылды титрлегенде қисықтың эквивалентті нүктесін анықтау қиындыққа әкеп соғады. Осыдан индикаторды пайдаланып эквивалентті нүктені анықтау үшін мынандай жағдай орындалуы керек: $K_a \cdot C_a \geq 1 \cdot 10^{-8}$



6.2-сурет. 10,00 мл 0,100 М CH_3COOH ерітіндісін 0,100 М NaOH ерітіндісімен титрлеу қисығы

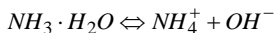


6.3-сурет. K_a мәні әртүрлі 10,00 мл 0,100 М HA ерітіндісін 0,100 М $NaOH$ ерітіндісімен титрлеу қисықтары

6.6. Әлсіз негізді күшті қышқылмен титрлеу

10,00 мл 0,100 М $NH_3 \cdot H_2O$ ерітіндісін ($K_{NH_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $pK_b = 4,76$) 0,100 М HCl ерітіндісімен титрлеу.

Әлсіз негізді титрлегенде pH -ты есептейтін теңдіктер әлсіз қышқылды титрлегендегідей қорытылып шығарылады.



$$K_a = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]}; [NH_4^+] = [OH^-]; [NH_3 \cdot H_2O] = C_B$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_a \cdot C_B}; \quad pOH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_B, \quad \text{бұдан}$$

$$pH = pK_W - pOH = pK_W - \frac{1}{2} K_a + \frac{1}{2} \lg C_B = 14 - \frac{1}{2} 4,76 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 11,12$$

10,00 мл 0,100 М $NH_3 \cdot H_2O$ ерітіндісіне 9,00 мл 0,100 М HCl ерітіндісін қоссақ, нәтижесінде 9,00 мл 0,100 М NH_4Cl ерітіндісі пайда болады да, бос күйінде 1,00 мл 0,100 М $NH_3 \cdot H_2O$ қалады:

$$pOH = pK_a - \lg \frac{C_B}{C_{NH_4Cl}}; \quad pH = pK_W - pK_a + \lg \frac{C_B}{C_{NH_4Cl}} = 14 - 4,76 + \lg \frac{1}{9} = 8,36$$

Эквивалентті нүктеде тек 0,100 М NH_4Cl тұзының ерітіндісі пайда болады:



$$K_a = \frac{K_W}{K_b}; [NH_4OH] = [H^+]; [NH_4^+] = [NH_4Cl];$$

$$\frac{K_W}{K_B} = \frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[H^+]^2}{[NH_4^+]}; \quad [H^+]^2 = K_W \cdot [NH_4^+] / K_B$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_W - \frac{1}{2} pK_B - \frac{1}{2} \lg[NH_4Cl] = 7 - 2,38 - 0,5 = 5,12$$

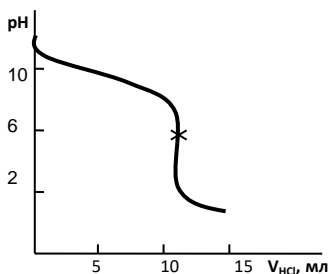
Эквивалентті нүктеден кейін ерітіндінің рН артық құйылған HCl мөлшерімен анықталады.

Аммиактың судағы ерітіндісін HCl ерітіндісімен титрлегенде титрлеу қисығының эквивалентті нүктесі ерітіндінің рН 7-ден төмен жағында жатыр (6.4 – сурет, 6.4 – кесте).

6.4 – кесте

10,0 мл 0,100 М аммиак ерітіндісін 0,100 М HCl ерітіндісімен титрлеу нәтижелері

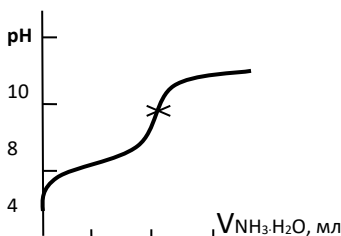
$V_{A(HCl), ml}$	OH^-	pOH	H^+	pH
0,00	$1,35 \cdot 10^{-3}$	2,87	$7,4 \cdot 10^{-12}$	11,13
9,00	$2,33 \cdot 10^{-6}$	5,64	$4,3 \cdot 10^{-9}$	8,36
9,90	$1,82 \cdot 10^{-7}$	6,74	$5,5 \cdot 10^{-8}$	7,26
9,99	$1,82 \cdot 10^{-8}$	7,74	$5,5 \cdot 10^{-7}$	6,26
10,00	$1,35 \cdot 10^{-9}$	8,87	$7,4 \cdot 10^{-6}$	5,13
10,01	$1,00 \cdot 10^{-10}$	10,00	$1 \cdot 10^{-4}$	4,00
10,10	$1,00 \cdot 10^{-11}$	11,00	$1 \cdot 10^{-3}$	3,00
11,00	$1,00 \cdot 10^{-12}$	12,00	$1 \cdot 10^{-2}$	2,00



6.4 – сурет. 10,00 мл 0,100 М $NH_3 \cdot H_2O$ ерітіндісін 0,100 М HCl ерітіндісімен титрлеу қисығы.

Бұл титрлеуді метилді қызыл (pT=5,5) индикаторы қатысында жүргізуге болады. Әлсіз қышқылды әлсіз негізбен титрлегенде K_a мен K_b мәндері кішкентай болғандықтан титрлеу қисығында эквивалентті бөлігі жоқ десе де болады (6.5 – сурет). Эквивалентті нүктеге дейін ерітіндінің рН-ы сірке қышқылын NaOH ерітіндісімен титрлегендей қорытылып шы-

ғарылады. Эквивалентті нүктеден кейін – $NH_3 \cdot H_2O$ ерітіндісін HCl ерітіндісімен титрлегендей қорытылады. Эквивалентті нүктеде әлсіз қышқыл мен әлсіз негіздің тұзы пайда болады да, ерітіндінің рН 7 шамасында болады.



6.5 – сурет 10,00 мл 0,100 М CH_3COOH ерітіндісін 0,100 М $NH_3 \cdot H_2O$ ерітіндісімен титрлеу қисығы.

6.7. Көп протонды қышқылдар мен негіздерді және олардың тұздарын титрлеу

Көппротонды қышқылдарды күшті негізбен титрлегенде титрлеу әртүрлі жолмен жүруі мүмкін: ол протонның санына және әр сатыға сәйкес қышқылдық константалар мәніне байланысты. Екі негізді қышқылды (H_2A) титрлегенде екі эквивалентті бөлігі жақсы көрінетін қисық алу үшін: 1) $K_{a(1)}$ және $K_{a(2)}$ мәндері $K_a \cdot C_{HA} \geq 1 \cdot 10^{-8}$ шартқа сәйкес болуы керек; 2) Екі константаның бір-бірінен мына қатынасқа $K_{a(1)}:K_{a(2)} \geq 1:10^{-4}$ сәйкес болатындай айырмашылығы болуы керек.

0,100 М H_3PO_4 ерітіндісін 0,100М $NaOH$ ерітіндісімен титрлейік. Фосфор қышқылы үш негізді қышқыл: $K_{a(1)}=1,1 \cdot 10^{-2}$; $K_{a(2)}=2,0 \cdot 10^{-7}$; $K_{a(3)}=3,6 \cdot 10^{-13}$.

Фосфор қышқылы екі сатыда титрленеді, өйткені үшінші титрлеуге сәйкес эквиваленттік бөлікті алу мүмкін емес, себебі $K_{a(3)}$ мәні өте аз, сондықтан мына заңдылық $K_a \cdot C_{HA} \geq 10^{-8}$ сақталмайды, $K_{a(3)} \cdot C_{HA^{2-}} \leq 10^{-8}$.

Фосфор қышқылының екінші және үшінші сатыда протонизациялану константаларының мәндері бірінші сатысына қарағанда өте аз болғандықтан бұл қышқылдың рН-ы бір негізді қышқылдың рН-ындай қорытылып шығарылады:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a(1)} \cdot C_{A(1)}}; \quad pH = \frac{1}{2} pK_{a(1)} - \frac{1}{2} C_{A(1)} = \frac{1}{2} 1,96 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 1,48$$

Бірінші эквивалентті нүктеге дейін ерітіндіде бос H_3PO_4 пен $H_2PO_4^-$ қоспасы жүреді. 10,0 мл 0,100 М H_3PO_4 -ке 9,00 мл 0,100 М NaOH қоссақ, 1,00мл 0,100 М H_3PO_4 реакцияласпай қалады, реакцияның нәтижесінде 9,00 мл 0,100 М NaH_2PO_4 пайда болады.

$$H_3PO_4 \Leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$$

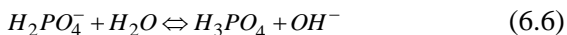
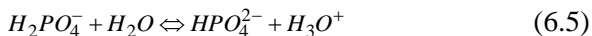
$$K_{A(1)} = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}; \quad [H^+] = K_{A(1)} \cdot \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]}, \text{ осыдан}$$

$$pH = pK_{A(1)} - \lg \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = pK_{A(1)} - \lg \frac{C_{H_3PO_4}}{C_{NaH_2PO_4}}$$

$[H_3PO_4] = C_{H_3PO_4}$ – бос қалған фосфор қышқылының концентрациясы, $[H_2PO_4^-] = C_{NaH_2PO_4}$ пайда болған тұздың концентрациясы. $pH = 1,96 - \lg \frac{1}{9} = 1,96 + 0,95 = 2,91$.

Бірінші эквивалентті нүктеде 1 моль фосфор қышқылы 1 моль NaOH –пен әрекеттеседі: $H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$

Пайда болған $H_2PO_4^-$ ионы амфолиттік қасиет көрсетеді:



Сондықтан (6.5) теңдік бойынша пайда болған H_3O^+ иондарының бір бөлігі (6.6) теңдігінен пайда болған OH^- иондарымен әрекеттесуге кетеді де:

$$[H_3O^+] + [H_3PO_4] = [HPO_4^{2-}]$$

$$[H_3O^+] = [HPO_4^{2-}] - [H_3PO_4] \quad (6.7)$$

$[HPO_4^{2-}]$ және $[H_3PO_4]$ мәндерін табу үшін сатылай қышқылдық константаларын пайдаланады:

$$K_{a(1)} = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}; \quad [H_3PO_4] = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{K_{a(1)}} \quad (6.8)$$

$$K_{a(2)} = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}; \quad [HPO_4^{2-}] = \frac{K_{a(2)} \cdot [H_2PO_4^-]}{[H^+]} \quad (6.9)$$

(6.8) және (6.9) теңдіктердегі мәндерді (6.7) теңдігіне қойса:

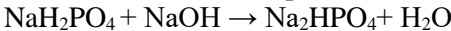
$$[H^+] = \frac{K_{a(2)} \cdot [H_2PO_4^-]}{[H^+]} - \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{K_{a(1)}}; \quad [H^+]^2 = \frac{K_{a(2)} \cdot K_{a(1)} \cdot [H_2PO_4^-]}{K_{a(1)} [H_2PO_4^-]}$$

Аса сұйытылмаған ерітінділерді титрлегенде $K_{A(1)} \ll [H_2PO_4^-]$

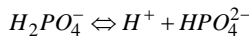
бұдан $[H^+]^2 = K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}; \quad [H^+] = \sqrt{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}}$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a(1)} + \frac{1}{2} \delta K_{a(2)} = \frac{1}{2} 1,96 + \frac{1}{2} 6,70 = 4,33 \quad (6.10)$$

Екінші эквивалентті нүктеге дейін:



Мысалы, ерітіндіге 19,00 мл 0,100 М NaOH қоссақ нәтижесінде 1,00 мл 0,100 М NaH_2PO_4 бос күйінде қалады да, 9,00 мл 0,100 М Na_2HPO_4 пайда болады, яғни $H_2PO_4^-$ және HPO_4^{2-} бөлшектерінің қоспасы жүреді.



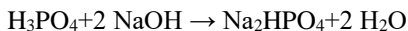
$$K_{a(2)} = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}; \quad [H^+] = K_{a(2)} \cdot \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]};$$

$$[H_2PO_4^-] = C_{NaH_2PO_4}; \quad [HPO_4^{2-}] = C_{Na_2HPO_4}$$

$$C_{NaH_2PO_4} = \frac{1,00 \cdot 0,100}{29,00}; \quad C_{Na_2HPO_4} = \frac{9,10 \cdot 0,100}{29,00}$$

$$pH = pK_{a(2)} - \lg \frac{C_{NaH_2PO_4}}{C_{Na_2HPO_4}} = 6,70 - \lg \frac{1}{9} = 6,70 + 0,95 = 7,65$$

Екінші эквивалентті нүктеде 1 моль H_3PO_4 2 моль $NaOH$ -пен әрекеттеседі:



Бұл нүктедегі ерітіндінің рН (6.10) байланысындай анықталады:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a(2)} + \frac{1}{2} pK_{a(3)} = \frac{1}{2} 6,70 + \frac{1}{2} 12,44 = 9,57$$

Келтірілген мәндерден мынандай қорытынды жасауға болады:

1) фосфор қышқылы екі сатыда титрленеді:

2) 1 – сатысында: $H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$ индикатор ретінде рТ мәні 4 – ке тең метилоранжды пайдалануға болады, $f_{ЭКВ}(H_3PO_4) = 1$;

3) 2-ші сатысында $H_3PO_4 + 2OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O$ – рТ 9-ға тең фенолфталеинді пайдалануға болады, $f_{ЭКВ}(H_3PO_4) = \frac{1}{2}$.

Көпнегізді әлсіз қышқылдар мен сілтілік металдардың тұздарының ерітіндісі әлсіз негіздік қасиет көрсетеді. Екі индикаторды пайдаланып көмір қышқылының натрийлі және калийлі тұздарын сатылай титрлеуге болады. H_2CO_3 сатылай протонизацияланатын екі негізді қышқыл:

$$K_{a(1)} = 4,5 \cdot 10^{-7}; \quad pK_{a(1)} = 6,35$$

$$K_{a(2)} = 4,8 \cdot 10^{-11} \quad pK_{a(2)} = 10,32$$

Алғашқыда 0,100 М Na_2CO_3 ерітіндісін алсақ:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a(2)} + \frac{1}{2} \lg C_{Na_2CO_3} = 7 + \frac{1}{2} 10,32 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 11,66$$

Бірінші эквивалентті нүктеде: $Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$

$$pH_1 = \frac{1}{2} pK_{a(1)} + \frac{1}{2} pK_{a(2)} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,34$$

Екінші эквивалентті нүктеде: $Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow H_2CO_3 + 2NaCl$

$$pH_2 = \frac{1}{2} pK_{a(1)} - \frac{1}{2} \lg C_{H_2CO_3} = \frac{1}{2} 6,35 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 3,62$$

Егер Na_2CO_3 ерітіндісіне фенолфталеин қосса, ерітінді ашық – қызыл түске боялады. HCl ерітіндісімен титрлеп бірінші эквивалентті нүктеге жеткенде ерітінді түссізденеді. Егер осы ерітіндіге метилоранж қосса, ол сары түске боялады. Әрі қарай тұз қышқылын құйғанда $NaHCO_3$ түгел H_2CO_3 -ке ауысып, ерітіндінің түсі сарыдан қызғылт түске ауысады.

Егер басынан Na_2CO_3 метилоранж қатысында титрленсе 1 моль Na_2CO_3 – ке 2 моль HCl жұмсалған болар еді: $CO_3^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow H_2CO_3$, ал фенолфталеин қатысында титрленгенде қышқылдың мөлшері екі есе аз кетеді: $CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^-$. Na_2CO_3 тұзының метилоранж және фенолфталеин қатысында әр түрлі сатыға дейін титрленуі $NaOH$ пен Na_2CO_3 , не Na_2CO_3 пен $NaHCO_3$ қоспаларын титрлеуге мүмкіндік береді.

6.8. Қышқылды-негіздік титрлеудегі қателер

Титриметриялық анализдің дәлдігі ерітінділердің көлемін өлшейтін ыдыстың дәлдігімен шектеледі. Лабораториядағы өлшемдік ыдыстарды пайдаланып көлемдерді өлшегенде жіберілетін абсолютті қате $\pm(0,01-0,02)$ мл. Тек көлемді өлшеуге сәйкес салыстырмалы қате (СҚ):

$$СҚ = \frac{\pm \Delta V}{V} \cdot 100 \approx \pm(0,1 - 0,2)\%$$

Шындығында эквивалентті нүктені анықтағанда жіберілетін қатені еске алсақ титриметриялық анализдің дәлдігі жуық мәнмен 0,5% сәйкес болады. Индикаторлы қате эквивалентті нүкте мен титрлеудің соңғы нүктесінің сәйкес келмеуіне байланысты, яғни эквивалентті нүктедегі ерітіндінің рН ($pH_{Э.Н.}$) мен пайдаланатын индикатордың титрлеу көрсеткішіне (рТ) сәйкес рН арасында айырмашылық болғаны. Сондықтан

титрлеудің соңғы нүктесінде ерітіндіде не анықтайтын компоненттің, не титранттың артық мөлшері жүреді. Мысалы, жоғарыда келтірілгендей HCl ерітіндісін NaOH ерітіндісімен титрлегенде $pH_{э.н.}=7$ болғанымен, индикатор ретінде метилді қызылды ($pT=5,5$) не фенолфталеинді ($pT=9,0$) пайдалануға болады. pT мен ($pH_{э.н.}$) арасындағы айырмашылықтан туатын қатені индикаторлы қате деп атайды. Күшті электролиттерді титрлегенде, егер $pT < pH_{э.н.}$ болса, титрлеудің соңғы нүктесінде ерітіндіде артық H_3O^+ иондары жүреді, сондықтан бұл қатені протонды (сутектік қате) дейді. Егер $pT > pH_{э.н.}$ болса, онда соңғы нүктеде OH^- иондары артық жүреді, осыған сәйкес қате гидроксильді қате деп аталады. Әлсіз электролиттерді титрлегенде титрлеудің соңғы нүктесінде артық әлсіз қышқыл қалса, қышқыл ионизацияланбаған түрінде жүргендіктен, қатені протонды демей, қышқылдық қате дейді. Соңғы нүктеде әлсіз негіз артық қалса негіздік қате пайда болады.

Индикаторлық қателерді есептегенде олардың таңбасын көрсету қажет. Қышқылды титрлегенде протонды, не қышқылдық қате байқалса, бұл соңғы нүктеде қышқыл аяғына дейін титрленбегенін көрсетеді, сондықтан қатені теріс таңбамен белгілейді. Егер қышқылды титрлегенде гидроксильді, не негіздік қате пайда болса, яғни негіз эквивалентті мөлшерден артық құйылса, онда қатені оң таңбамен белгілейді. Негізді қышқылмен титрлегенде сәйкес қателердің таңбасы керісінше белгіленеді.

Протонды қатені былай табуға болады. Эквивалентінің молярлы концентрациясы C_A болатын V_A мл күшті қышқылды титрлеуге V_B мл күшті негіз жұмсалды, титрлеудің соңғы нүктесін анықтауға титрлеу көрсеткіші pT сәйкес индикатор пайдаланылды дейік. Анықтайтын қышқылдың миллимоль-эквивалент мөлшері $C_A V_A$ тең. Соңғы нүктеде (с.н.) ерітіндінің $pH_{с.н.} = pT = -\lg [H_3O^+]_{с.н.}$ болғанда титрлеу тоқтатылады, бұдан $[H_3O^+]_{с.н.} = 10^{-pT}$. Соңғы нүктеде титрленбей қалған H_3O^+ ионының миллимоль-эквивалент мөлшері мен титрленбей қалған мөлшері белгілі болса салыстырмалы протонды қатені ($X_{H_3O^+}, \%$) пропорция құрып табуға болады:

$$(V_A + V_B) \cdot 10^{-pT} - (X_{H_3O^+}, \%) \quad \text{осыдан}$$

$$X_{H_3O^+} = \frac{(V_A + V_B) \cdot 10^{-pT}}{C_A \cdot V_A} \cdot 100\%$$

Мысалы, 25,0 мл 0,1 НСІ ерітіндісін 0,1 М NaOH ерітіндісімен метилоранж индикаторы (рТ=4) қатысында

титрлесе протонды қате $X_{H_3O^+} = \frac{(25 + 25) \cdot 10^{-4}}{0,1 \cdot 25} \cdot 100 = 0,2\%$ үлкен мән,

сондықтан метилоранжды рТ>4 индикатормен ауыстырған жөн.

Мысалы, рТ=5 метилді қызылды алса, онда

$$X_{H_3O^+} = \frac{50 \cdot 10^{-5}}{25 \cdot 0,1} \cdot 100 = 0,02\%$$

Гидроксильді қатені қышқылдық қате сияқты табуға болады, тек $[OH^-] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14}$, $[OH^-] = 10^{-14} / [H_3O^+]$

екенін еске алу керек: $X_{OH^-} = \frac{(V_A + V_B) \cdot 10^{pT-14}}{C_A \cdot V_A} \cdot 100\%$

$$\text{Қышқылдық қате } X_{HA} = \frac{[HA]}{[A^-]} \cdot 100\% \quad (6.11)$$

Титрлеу кысыгын құруға сәйкес есептеу теңдіктері

Титрлейтін зат	Титрлегенге дейін	Эквивалентті нүктеге дейін	Эквивалентті нүктеде	Эквивалентті нүктеден кейін
Күшті қышқыл НА	$C_{HA} = [HA] = [H^+]$ $pH = -\lg C_{HA}$	$pH = -\lg \frac{C_{HA} \cdot V_{HA} - C_B \cdot V_B}{V_{HA} + V_B}$	$pH=7$	$pH = 14 - pOH = 14$ $+ \lg \frac{C_B \cdot V_B - C_{HA} \cdot V_{HA}}{V_B + V_{HA}}$
Күшті негіз В (КтОН)	$C_B = [B] = [OH^-]$ $pH = 14 + \lg C_B$	$pH = 14 + \lg \frac{C_B \cdot V_B - C_{HA} \cdot V_{HA}}{V_B + V_{HA}}$	$pH=7$	$pH = -\lg \frac{C_{HA} \cdot V_{HA} - C_B \cdot V_B}{V_{HA} + V_B}$
Әлсіз қышқыл НА	$C_A = [HA]$ $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \lg C_A)$	$C_A = [HA]; C_{Kt+A} = [A^-]$ $pH = pK_A - \frac{C_A}{C_{Kt+A}}$	$C_{MA} = [A^-]; pH = 14 -$ $\frac{1}{2} pK_W + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \lg C_{Kt+A}$	$pH = 14 + \frac{C_B \cdot V_B - C_{HA} \cdot V_{HA}}{V_B + V_{HA}}$
Әлсіз негіз В (КтОН)	$C_B = [B]$ $pH = 14 + \frac{1}{2} pK_B + \frac{1}{2} \lg C_B$	$C_B = [B]; C_{Kt+A} = [Kt + A]$ $pH = 14 + pK_B + \lg \frac{C_B}{C_{Kt+A}}$	$C_{K+A} = [K + A]$ $pH = \frac{1}{2} pK_W - \frac{1}{2} pK_B + \frac{1}{2} \lg C_{Kt+A}$	$pH = -\lg \frac{C_{HA} \cdot V_{HA} - C_B \cdot V_B}{V_{HA} + V_B}$
Көппротонды қышқыл H ₂ A	$C_A = [H_2A]$ $pH = \frac{1}{2} pK_{A(1)} - \frac{1}{2} \lg C_A$	$C_A = [H_2A]$ $C_{Kt+HA} = [Kt + HA]$ $pH = pK_{A(1)} - \lg \frac{C_A}{C_{Kt+HA}}$	$pH = \frac{1}{2} pK_{A(1)} + \frac{1}{2} pK_{A(2)}$	$C_{K+HA} = [Kt + HA]$ $C_{K+2A} = [Kt + 2A]$
2 экв. нүкте	–	$pH = pK_{A(2)} - \lg \frac{C_{Kt+HA}}{C_{Kt+2A}}$	$C_{K+2A} = [K + 2A]$ $pH = 14 - \frac{1}{2} pK_W + \frac{1}{2} pK_{A(2)} +$ $\frac{1}{2} \lg C_{Kt+2A}$	$pH = pK_{A(2)} - \lg \frac{C_{K+HA}}{C_{Kt+2A}}$ $pH = 14 + \lg \frac{C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A}{V_B + V_A}$

Бұл жағдайда $\frac{[HA]}{[A^-]}$ қатынасы әлсіз қышқылдың мөлшерін көрсетеді, себебі титрленген қышқыл ерітіндіде A^- анионы түрінде жүреді. Егер қышқылдың протолиздену константасын еске алсақ:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}; \quad \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a}; \quad [H_3O^+] = 10^{-pT};$$

$$K_a = 10^{-pK_A}; \quad \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK_A}} \quad (6.12)$$

(6.12) теңдігінің мәнін (6.11) теңдігіне қойсақ:

$$X_{HA} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK_A}} \cdot 100\% = 10^{(pK_A - pT)} \cdot 100\% \quad (6.13)$$

Мысалы, 0,1 М CH_3COOH ерітіндісін 0,1М NaOH ерітіндісімен метилді қызыл ($pT=5$) индикаторы қатысында титресе қышқылдық қате $X_{HA} = 10^{4.76-5} \cdot 100 = 57\%$ өте үлкен мән. Егер индикатор ретінде фенолфталеинді ($pT=9$) пайдаланса, $X_{HA} = 10^{4.76-9} \cdot 100 = 0,00057\%$. (6.13) теңдігін пайдаланып титрлеуге қажетті индикаторды таңдап алуға болады, ол үшін қышқылдық қате өлшеу қатесінен (0,1 %) аспайтындай болу керек, яғни:

$$10^{(pK_A - pT)} \cdot 100 \leq 0.1$$

$$(pK_A - pT + 2) \leq -1, \text{ не } pT \geq (pK_A + 3) \quad (6.14)$$

(6.14) теңдігінен әлсіз қышқылды титрлегенде индикатор ретінде титрлеу көрсеткіші (pT) қышқылдық көрсеткіштен (pK_A) ең кем дегенде үш бірлікке артық индикаторды алу керек.

Қышқылдық қате сияқты негіздік қатені былай есептеуге болады: $X_B = 10^{(pK_B + pT - 14)} \cdot 100\%$, пайдаланатын индикатордың титрлеу көрсеткіші $pT \leq (11 - pK_B)$ болу керек.

6.9. Қышқыл-негіздік титрлеуді практикада қолдану

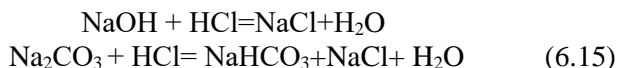
Қышқыл – негіздік титрлеу әдістерін пайдаланып күшті қышқылдар мен негіздерді, әлсіз қышқылдар мен негіздерді және олардың тұздарын анықтайды. Қышқылдар, не негіздермен

әрекеттесетін қышқылды-негіздік қасиет көрсетпейтін заттарды да анықтауға болады.

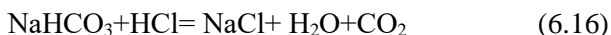
6.9.1. Карбонатты және фосфатты қоспаларды анықтау

1. NaOH және Na₂CO₃ қоспасын анализдеу.

NaOH пен Na₂CO₃ титрлеу қисығынан фенолфталеин (pT=9) өзінің түсін NaOH түгел титрленіп, ал Na₂CO₃ NaHCO₃-ке түгел ауысқанда өзгертеді, яғни түссізденеді (қызғылт түстен түссізге айналады):



Бұл титрлеуге V₁ мл HCl кетеді. Метилоранж индикаторын қосып, қышқылмен әрмен қарай титрлесе пайда болған NaHCO₃ толық реакцияласады:



Егер V₂ мл HCl қоспаны титрлеуге кеткен қышқылдың жалпы көлемі болса, онда (V₂ – V₁) айырмашылығы қышқылдың (6.16) – реакцияға кеткен көлемін көрсетеді. (6.15) және (6.16) – реакцияларға тұз қышқылының бірдей көлемі жұмсалғандықтан 2(V₂-V₁) мл HCl Na₂CO₃-ті түгел титрлеуге кететін көлем болады. Ал NaOH –ты титрлеуге кететін көлем жалпы көлем мен Na₂CO₃-ті титрлеуге кеткен көлемнің айырмашылығына тең:

$$V_2 - 2(V_2 - V_1) = (2V_1 - V_2) \text{ мл HCl.}$$

Осы мәліметтерді пайдаланып Na₂CO₃ пен NaOH массаларын табуға болады:

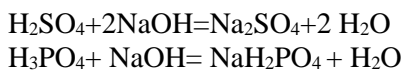
$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{C_{\text{HCl}} \cdot 2 \cdot (V_2 - V_1) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right)}{1000} \\ m(\text{NaOH}) &= \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (2 \cdot V_1 - V_2) \cdot M(\text{NaOH})}{1000} \end{aligned}$$

1. Екі индикаторды пайдаланып ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) қоспасын да титрлеуге болады. Фенолфталеиннің түссізденгені (6.15) – реакциясының аяғына дейін жүргенін көрсетеді (V_1 мл HCl), ал метилоранж түсінің өзгеруі (6.16) – реакциясының аяқталғанына сәйкес болады. Егер қоспаны титрлеуге кеткен қышқылдың жалпы көлемі V_2 мл болса, онда $(V_2 - 2V_1)$ мл HCl алғашқы қоспада жүрген NaHCO_3 –ті титрлеуге жұмсалады. Осыдан:

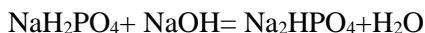
$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (V_2 - 2 \cdot V_1) \cdot M(\text{NaHCO}_3)}{1000}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot 2V_1 \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)}{1000}$$

2. Күкірт және фосфор қышқылдарының қоспасын анықтауға да екі индикатор пайдалануға болады. Екі қышқылдың қоспасын метилоранж қатысында NaOH ерітіндісімен титрлесе мынандай реакциялар жүреді:



ал фенолфталеин қатысында жүретін реакция:



Егер V_1 мл NaOH ерітіндісінің метилоранж қатысында кеткен көлемі, V_2 мл – фенолфталеинмен кеткен көлемі болса (жалпы көлемі), онда $(V_2 - V_1)$ айырымы фосфор қышқылын екінші сатысында титрлеуге сәйкес болады. Осыдан:

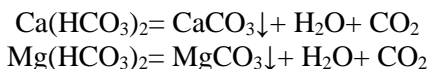
$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{1000}$$

H_2SO_4 -ті титрлеуге $V_1 - (V_2 - V_1) = (2V_1 - V_2)$ мл сілті жұмсалады:

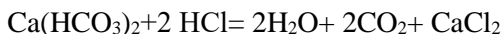
$$m(H_2SO_4) = \frac{C_{NaOH} \cdot (2 \cdot V_1 - V_2) \cdot M\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right)}{1000}$$

6.9.2. Судың кермектілігін анықтау

Қышқылдық-негіздік тікелей титрлеу әдісімен карбонатты, не жойылатын кермектілікті анықтауға болады. Карбонатты кермектілік ($K_{карб}$) суда еріп жүрген кальций және магний гидрокарбонаттарымен анықталады. Суды қайнатқанда олар ыдырайды:



Сондықтан судың кермектілігі азаяды. Карбонатты кермектілікті суды метилоранж қатысында тұз қышқылымен титрлеп анықтайды:



Судың кермектілігі 1 литр суда жүрген Ca^{2+} , Mg^{2+} тұздарының ммэкв. мөлшерімен анықталады – ммэкв/л. Егер V_{H_2O} мл суды титрлеуге V_{HCl} мл тұз қышқылы жұмсалса, онда судың карбонатты кермектілігі былай анықталады:

$$K_{карб} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}}$$

6.9.3. Аммоний тұздарын және органикалық қосылыстардағы азотты Кьелдал әдісімен анықтау

Аммоний ионы өте әлсіз қышқыл ($pK_{NH_4^+} = 9.24$), сондықтан оны тікелей титрлеу мүмкін емес. Аммоний тұздарын кері титрлеу жолымен анықтайды. Кері титрлеудің бір әдісінде анализдейтін ерітіндіге артық мөлшерде NaOH құйып, оны NH_3 толық ұшып кеткенше қыздырады. Содан кейін артық қалған

сілтіні метилоранж қатысында қышқылмен титрлейді. Сілті ерітіндісінің ауадағы CO_2 – мен әрекеттесуі нәтижесінде индикатор ретінде фенолфталеинді алса, нәтиже дұрыс шықпауы мүмкін. $m(\text{NH}_3) = \frac{(C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot M(\text{NH}_3)}{1000}$

Кері титрлеудің екінші жолында анализдейтін аммоний тұзының ерітіндісіне артық мөлшерде сілті құйылады, бөлініп шыққан NH_3 титрі белгілі артық алынған қышқылмен сіңіріледі. Аммиакпен әрекеттескеннен кейінгі артық қалған қышқылдың мөлшерін метилоранж қатысында сілтімен титрлейді. Бұл жағдайда да фенолфталеинді, не $\text{pT} > 7$ индикаторларды пайдалануға болмайды, себебі реакцияға ерітіндіде жүрген аммоний иондары қатысуы мүмкін. Анализдің нәтижесін кері титрлеу формуласымен есептейді:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{(C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) \cdot M(\text{NH}_3)}{1000}$$

Аммиакты айдау әдісі органикалық заттардағы азотты кең тараған Кьелдаль әдісімен анықтауға пайдаланылады. Бұл әдістің ең қарапайым түрі – анализдейтін органикалық заттарды сынап тұздары қатысында (катализатор) концентрлі күкірт қышқылымен өңдеу, нәтижесінде органикалық қосылыстар CO_2 және H_2O -ға дейін тотығады, ал азот NH_4HSO_4 –ке ауысады. Пайда болған аммоний тұзын кері титрлеу әдістерінің бірін пайдаланып анықтайды.

Аммоний иондарын анықтаудың тағы бір жолы аммоний ионының формальдегидпен әрекеттесуіне негізделген:



Бұл реакция орын басу реакциясына жатады. Пайда болған гексаметилентетраамин не уротропин әлсіз негіз ($\text{pK} = 5,0$), сонымен қатар реакцияның нәтижесінде алынған NH_4^+ иондарына эквивалентті сутек иондары бөлінеді. Бөлініп шыққан қышқылды фенолфталеин қатысында сілтінің ерітіндісімен титрлейді:

$$m(NH_3) = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M(NH_3)}{1000}$$

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. 500,0 мл ерітіндіде 2,6580 г Na_2CO_3 бар. Осы ерітіндіні а) CO_2 – ге дейін; б) $NaHCO_3$ -ке дейін бейтараптағандағы $T_{Na_2CO_3}$,

$\frac{C_{Na_2CO_3} \cdot T_{Na_2CO_3}}{HCl}$ мәндерін есептендер.

2. 1,0 л 0,100 М HCl ерітіндісін дайындау үшін $\rho = 1,19$ г/мл сәйкес тұз қышқылының қандай көлемін алу керек?

3. 0,4217 г бураны титрлеуге 17,50 мл HCl жұмсалды. Осы қышқылдың эквивалентінің молярлы концентрациясын және титрін есептендер.

4. Күкірт қышқылы эквивалентінің молярлы концентрациясын анықтау үшін оның 10,00 мл – не $BaCl_2$ -нің артық мөлшері қосылған. Тұнбаны сүзіп, қыздырып өлшегеннен кейін оның массасы 0,2762 г болды. Осы қышқылдың $S(f_3)$ және T мәндерін анықтандар.

5. 0,6000 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 100,0 мл өлшем колбасында ерітілді. Осы ерітіндінің $S(f_3)$ мәнін және $H_2C_2O_4$ арқылы титрін табындар.

6. Құрамында 92,00 % $NaOH$ және 8,00 % қоспасы бар 0,5341 г сілті 100,0 мл өлшем колбасында ерітілді. Егер осы ерітіндінің 15,00 мл титрлеуге 19,50 мл тұз қышқылы кетсе, осы қышқылдың $S(f_3)$ және $T_{HCl/NaOH}$ мәндері неге сәйкес?

7. 15,00 мл KOH ерітіндісін титрлеуге 18,70мл HCl кеткен ($T_{HCl} = 0,002864$ г/мл). KOH ерітіндісі эквивалентінің молярлы концентрациясы неге тең?

8. Егер ерітіндінің 20,00 мл аликвотын титрлеуге 14,70 мл HCl ($T_{HCl} = 0,003800$ г/мл) жұмсалуды қажет болса, құрамында 1,5320 г $NaOH$ бар ерітіндіні қандай көлемге дейін сұйылту керек?

9. 20,00 мл азот қышқылын титрлеуге 21,12 мл 0,112 М $NaOH$ жұмсалады. Ерітіндінің 1,0 л –де неше грамм N_2O_5 бар?

10. Қымыздық қышқылының 0,1372 г еріген ерітіндіні титрлеуге 22,10 мл 0,0980 М $NaOH$ кетті. Алғашқы қышқылдың құрамында кристалдық судың неше молекуласы бар?

11. Титрлеуге 20,00 мл 0,100 М $NaOH$ жұмсалуды үшін ерітіндідегі $H_2C_2O_4 \cdot nH_2O$ массасы неге сәйкес болуы керек?

12. Метилоранж индикаторы қатысында титрлеуге 20,00 мл 0,100 М HCl ерітіндісі жұмсалуды үшін құрамында 90,0 % Na_2CO_3 бар заттың қандай массасын алу керек?

13. 0,0997 г $NaOH$ еріген ерітіндіні титрлеуге 22,00 мл HCl ерітіндісі жұмсалды. Осы ерітіндінің Na_2O арқылы титрін табындар.

14. Фосфор қышқылының 2,6040 г ерітіндісі ($\rho=1,68$ г/мл) 250,0 мл өлшем колбасында сумен сұйытылды. Алынған ерітіндінің 20,00 мл метилоранж қатысында титрлеуге 18,00 мл NaOH кетті. NaOH ерітіндісі эквивалентінің молярлы концентрациясын анықтаңдар.

15. Фенолфталеин қатысында титрлеуге 20,00 мл 0,100 М KOH жұмсалуды үшін $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ тұзының қандай массасын алу керек?

16. 0,1182 г фосфор қышқылының судағы ерітіндісін фенолфталеин қатысында титрлеуге 22,18 мл 0,100 М NaOH жұмсалды. Фосфор қышқылының P_2O_5 -ке есептегендегі массалық үлесін(%) табыңдар.

17. 3,1580 г техникалық KOH еріген ерітіндіні титрлеуге 27,45 мл HCl ($T_{\text{HCl}/\text{NaOH}}=0,07862$ г/мл) жұмсалды. Үлгідегі KOH-тың массалық үлесін (%) есептеңдер.

18. Егер 1,2000 г олеумді метилоранж қатысында титрлеуге 49,25 мл 0,520 М NaOH жұмсалса, бос SO_3 –тің олеумдегі массалық үлесі (%) қанша болғаны?

19. Колчеданның 1,4000 г нақты мөлшерін күйдіргенде бөлінген газ H_2O_2 ерітіндісімен сіңірілді. Пайда болған күкірт қышқылын титрлеуге 24,86 мл 0,150 М NaOH жұмсалды. Күкіртің колчедандағы массалық үлесін(%) есептеңдер.

20. Белгісіз заттың 2,0000 г өлшендісі 100,0 мл өлшем колбасында ерітілді. Осы ерітіндінің 25,00 мл титрлеуге 20,00 мл 0,445 М HCl жұмсалды. Анализденген заттың құрамында NaOH әлде KOH бар ма?

21. Құрамында Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCl бар 0,4478 г қоспа ерітіндісін фенолфталеин қатысында титрлегенде 18,80 мл 0,199 М HCl ерітіндісі жұмсалды. Тағы да 0,4478 г осы қоспа еріген ерітіндіні метилоранж қатысында титрлеуге 40,00 мл HCl кетті. Қоспадағы Na_2CO_3 және NaHCO_3 -тің массалық үлесін есептеңдер.

22. 5,00 мл тұз және фосфор қышқылдарының қоспасы 200,0 мл-ге дейін сұйытылған. Алынған ерітіндінің 20,00 мл метилоранж қатысында титрлеуге 18,20 мл 0,101 М NaOH кетті. Осындай 20,00 мл ерітіндіні фенолфталеин қатысында титрлеуге 37,40 мл NaOH ерітіндісі жұмсалды. 100,0 мл қоспадағы HCl мен H_3PO_4 -тің массасын анықтаңдар.

23. NO_3^- -ионын тотықсыздандырғанда бөлінген аммиакты титрлеуге 40,00 мл 0,100 М NaOH жұмсалуды үшін алғашқы NaNO_3 массасы қандай болу керек?

24. 1,0000 г аммоний тұзы концентрлі NaOH ерітіндісімен өңделді. Бөлінген аммиак 50,00 мл 1,072 М HCl ерітіндісінен өткізіліп, артық қалған қышқылды титрлеуге 24,50 мл NaOH ($T_{\text{NaOH}}=0,004120$ г/мл) ерітіндісі жұмсалды. Үлгідегі NH_3 –тің массалық үлесін (%) табыңдар.

25. Қышқылдың артық мөлшерін метилоранж қатысында титрлеуге 19,50 мл NaOH ($T_{\text{NaOH}/\text{CaO}}=0,002910$ г/мл) ерітіндісін жұмсау үшін мссасы 0,1234 г таза $-\text{CaCO}_3$ -ті тұз қышқылының ($T_{\text{HCl}}=0,003638$ г/мл) қандай көлемінде еріту керек?

26. 0,015 М HCl мен 0,005 М NaOH ерітінділерінің рН неге тең?
27. 0,003 М сірке қышқыл ерітіндісінің рН 3,61-ге тең. Осы қышқылдың протонизациялану константасы қандай?
28. 0,010 М құмырсқа қышқылының ($K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$) рН неге тең?
29. 0,01 М аммиактың судағы ерітіндісінің ($K = 1,76 \cdot 10^{-5}$) рН неге тең?
30. 0,010 М CH_3COOH және 0,100 М CH_3COONa ерітінділері қоспасының рН неге тең?
31. 0,200 М NH_3 в H_2O және 0,020 М NH_4Cl ерітінділері қоспасының рН неге тең?
32. 0,010 М NH_4Cl ерітіндісінің қышқылдық константасы мен рН неге тең?
33. 20,0 мл 0,100 М HCl ерітіндісіне 30,00 мл 0,100 М NaOH құйылды, алынған ерітіндінің рН-ы неге тең?
34. 25,00мл 0,200 М CH_3COOH ерітіндісіне: 1) 24,00мл: 2) 25,10 мл 0,200 М NaOH құйылды. Алынған ерітінділердің рН неге тең?
35. 0,2000 М КОН ерітіндісін 0,0200 М HNO_3 ерітіндісінен титрлеу қисығын қорытып шығарындар және эквивалентті нүктені анықтауға сәйкес индикаторларды таңдап алындар.
36. 0,100 М құмырсқа қышқылын 0,100 М КОН ерітіндісімен титрлеу қисығын қорытып шығарындар және титрлеуге сәйкес индикаторды таңдап алындар.
37. 0,500 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ерітіндісін 0,500 М HCl ерітіндісімен титрлеу қисығын қорытып шығарындар және титрлеуге сәйкес индикатор таңдап алындар.
38. Келтірілген титрлеулердің қайсысының эквивалентті нүктедегі рН=7, рН>7, рН<7 сәйкес ?: 1) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$; 2) $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$; 3) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$; 4) $\text{KOH} + \text{HCl}$; 5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{KOH}$; 6) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$.
39. Фосфор қышқылын NaOH ерітіндісімен а) метилоранж, б) фенолфталеин қатысында титрлегенде пайда болатын буферлі қоспалардың құрамын көрсетіңіздер.
40. 1) K_2CO_3 және KHCO_3 ; 2) NaOH және Na_2CO_3 ; 3) H_3PO_4 және $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; 4) H_3PO_4 және HCl бірге жүргенде олардың мөлшерін қалай анықтауға болады? Есептеу теңдіктерін келтіріңдер.
41. Үш негізді қышқылдың H_3A протолиздену константалары $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 1 \cdot 10^{-6}$; $K_3 = 1 \cdot 10^{-12}$. Осы қышқылды NaOH ерітіндісімен титрлегендегі бірінші және екінші эквивалентті нүктелерге сәйкес рН-ты есептеп шығарындар, қандай индикаторлар пайдаланасыздар? Қышқылды үшінші эквивалентті нүктесіне дейін титрлеуге бола ма? Үшінші экв. сәйкес ($C_{\text{Na}_3\text{A}} = 0,10 \text{ М}$) рН мәні неге тең?
42. Титрлеудің индикаторлық қатесі деген не? Титрлеудің индикаторлық қателерінің түрлерін келтіріңіздер.

43.0,100 М HCl ерітіндісін 0,100 М NaOH ерітіндісімен 1) метилоранж (pT= 4); 2) метилді қызыл(pT= 5,5); 3) фенолфталеин (pT = 9) қатысында титрлегенде индикаторлық қателер неге тең?

44.0,010 М тұз қышқылын 0,010 М NaOH ерітіндісімен метилоранж қатысында титрлеуге бола ма?

45.0,100 М сірке қышқылын 0,100 М NaOH ерітіндісімен 1) метилоранж, 2) фенолфталеин қатысында титрлеудің индикаторлық қателерін есептендер.

46.0,100 М аммиактың ерітіндісін 0,100 М тұз қышқылымен 1) фенолфталеин; 2) метилоранж қатысында титрлеудің индикаторлық қателерін есептендер.

47.0,100 М NaOH ерітіндісін құмырсқа қышқылымен бейтарап қызыл индикаторы (pT =7) қатысында титрлеудің индикаторлық қатесін есептендер.

Тест тапсырмалары

- Төменде келтірілген титрлеулер қатарының қайсысының эквиваленттік нүктесі $pH=7$ мәніне сәйкес келеді?
 - $HNO_3 + NaOH, CH_3COOH + NaOH, HCl + NH_3$;
 - $Na_2CO_3 + HCl, KCN + HCl, Na_2B_4O_7 + HCl$;
 - $HNO_3 + NaOH, HCl + KOH, HClO_4 + NaOH$;
 - $CH_3COOH + KOH, HCOOH + NaOH, H_2CO_3 + KOH$;
 - $NH_3 + HCl, NH_3 + HNO_3, KOH + HCl$.
- Төменде келтірілген титрлеулер қатарының қайсысының эквиваленттік нүктесі $pH < 7$ мәндер аймағында жатады?
 - $HNO_3 + NaOH, CH_3COOH + NaOH, HCl + NH_3$;
 - $NH_3 + HCl, Na_2B_4O_7 + HCl, NaHCO_3 + HCl$;
 - $CH_3COOH + KOH, HCl + KOH, NH_3 + HNO_3$;
 - $HNO_3 + KOH, HCl + KOH, HCOOH + NaOH$;
 - $KOH + HNO_3, HClO_4 + NH_3, CH_3COOH + KOH$.
- Төменде келтірілген титрлеулер қатарының қайсысының эквиваленттік нүктесі $pH > 7$ мәндер аймағында жатады?
 - $NH_3 + HCl, KOH + HCl, CH_3COOH + NaOH$;
 - $KCN + HCl, Na_2B_4O_7 + HCl, HCOOH + NaOH$;
 - $CH_3COOH + NaOH, HCOOH + NaOH, H_2CO_3 + KOH$;
 - $KOH + HCl, CH_3COOH + KOH, Na_2CO_3 + HCl$;
 - $NH_3 + HCl, HNO_3 + NaOH, CH_3COOH + NaOH$.
- Қышқыл-негіздік титрлеу әдісінде титрлеу қисығы деп нені айтады?
 - pH мәнінің құйылған титрант көлеміне тәуелділігін көрсететін қисық;
 - C_{H^+} мәнінің $C_{титрант}$ мәніне тәуелділігін көрсететін қисық;
 - $C_{қышқыл}$ мәнінің $C_{негіз}$ мәніне тәуелділігін көрсететін қисық;
 - $C_{қышқыл}$ мәнінің негіздің көлеміне тәуелділігін көрсететін қисық;

- 5) рН мәнінің $C_{\text{титрант}}$ мәніне тәуелділігін көрсететін қисық.
5. Индикатордың диссоциациялану константасы мен оның түсі ауысу аралығында қандай байланыс бар?
- 1) $\Delta pH = K \pm 1$;
 - 2) $\Delta pH = pK \pm 1$;
 - 3) $\Delta pH = pK \pm \lg \frac{C_{\text{қышқыл}}}{C_{\text{негіз}}}$;
 - 4) $C_{\text{H}^+} = K \frac{C_{\text{ыш ыл}}}{C_{\text{т з}}}$;
 - 5) $C_{\text{H}^+} = K \frac{C_{\text{ыш ыл}}}{C_{\text{негіз}}}$.
6. КОН-тың титрленген ерітіндісін оның дәл өлшендісінен дайындауға бола ма?
- 1) болады;
 - 2) болмайды, себебі, КОН-ты қоспалардан тазарту мүмкін емес;
 - 3) болмайды, себебі КОН өте гигроскопты және ол ауадағы көмірқышқыл газымен байланысады;
 - 4) болады, КОН-ты жабық бюксте өлшеу арқылы;
 - 5) болады, қайта кристалданған КОН-ты қолдану арқылы.
7. Қышқыл-негіздік титрлеуде индикаторды қалай дұрыс таңдап алу керек?
- 1) индикатордың түсі ауысу аралығының жоғарғы немесе төменгі шектері титрлеу қисығының күрт өзгеруі ішінде жатуы керек;
 - 2) индикатордың түсі ауысу аралығы титрлеу қисығының күрт өзгеруі шамасына тең болуы керек;
 - 3) индикатордың түсі ауысу аралығы титрлеу қисығының күрт өзгеруіне байланысты емес;
 - 4) индикатордың түсі ауысу аралығының төменгі шегі титрлеу қисығының күрт өзгеруі ішінде жатуы керек;
 - 5) барлық жауаптар дұрыс.
8. Қайсы жауап күшті қышқылды күшті негізбен титрлеуді дұрыс сипаттайды?
- 1) эквивалентті нүктеге дейін рН келесі формула бойынша есептелінеді:
 - 2) $pH = -\lg C_{\text{ыш ыл}}$;
 - 3) титрлеу кезінде рН төмендейді және эквивалентті нүктеде минимальды мәнге ие болады;
 - 4) титрлеу барысында рН түзу сызықты түрде өзгереді және эквивалентті нүктеде 9-ға тең болады;
 - 5) титрлеу барысында рН түзу сызықты түрде артады;
 - 6) титрлеу барысында рН өзгермейді.

9. Қайсы жауап әлсіз қышқылды күшті негізбен титрлеуді дұрыс сипаттайды?

1) эквивалентті нүктеде $pH=7$;

2) эквивалентті нүктеге дейін pH мына формула $pH = -\lg C_{\text{қыш}}$ бойынша есептелінеді;

3) эквивалентті нүктеге дейін pH мына формула бойынша

есептелінеді: $pH = pK + \lg \frac{C_{\text{т±з}}}{C_{\text{қыш}}}$;

4) титрлеу барысында pH түзу сызықты түрде өседі;

5) барлық жауаптар дұрыс.

10. Күшті негізбен бейтараптауда қайсы қышқылдың титрлеу қисығында pH -тың күрт өзгеруі ең үлкен шамаға ие болады?

1) CH_3COOH ($K=10^{-5}$); 2) H_3BO_3 ($K=6 \cdot 10^{-10}$); 3) $HCOOH$ ($K=10^{-4}$);

4) HCN ($K=7 \cdot 10^{-10}$); 5) HF ($K=6,8 \cdot 10^{-4}$).

11. 50 мл 0,1н. NH_3 ерітіндісіне 25 мл 0,1н. HCl ерітіндісі қосылған. Алынған ерітіндінің pH -ын қайсы теңдеумен есептеу қажет?

1) $pH = 14 - pK - \lg \frac{C_{\text{т±з}}}{C_{\text{нег}}}$; 2) $pH = 7 + \frac{1}{2} pK + \frac{1}{2} \lg C_{\text{т±з}}$;

3) $pH = pK + \lg \frac{C_{\text{т±з}}}{C_{\text{нег}}}$; 4) $pH = 7 - pK - \lg \frac{C_{\text{т±з}}}{C_{\text{нег}}}$;

5) $pH = -\lg C_{HCl}$.

12. 50,0 мл 0,1н. сірке қышқылы ерітіндісіне 25,0 мл 0,1н. күйдіргіш натрий ерітіндісі қосылған. Алынған ерітіндінің pH -ын қайсы теңдеумен есептеуге болады?

1) $pH = pK + \lg \frac{C_{\text{т±з}}}{C_{\text{қыш}}}$; 2) $pH = pK + \lg \frac{C_{\text{қыш}}}{C_{\text{т±з}}}$; 3) $pH = 7 + \frac{1}{2} pK$;

4) $pH = -\lg C_{\text{қыш}}$; 5) $pH = -\lg C_{\text{т±з}}$.

13. 0,1н. Na_2CO_3 ерітіндісін 0,1н. HCl ерітіндісімен 1-сагысы бойынша титрлегенде эквивалентті нүктедегі pH мәнін қайсы теңдеу бойынша есептеуге болады?

1) $pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$ 2) $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{т±з}}$;

3) $pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_2 C_{\text{т±з}}$; 4) $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{т±з}}$;

5) $pH = 7 - \frac{1}{2} (\lg K_2 - \lg C_{\text{т±з}})$.

14. Егер химиялық таза екі негізді янтарь қышқылының 0,1180 г өлшендісі еріген ерітіндіні титрлеуге 10,00 мл KOH ерітіндісі жұмсалса, оның (KOH) эквивалентінің молярлы концентрациясы (нормальдығы) қандай болғаны? ($M_{H_2C_2O_4} = 118$ г/моль).

- 1) 0,01; 2) 0,10; 3) 0,02; 4) 0,20; 5) 0,05.
15. Қандай жағдайда эквивалентті нүктедегі рН шамасы 7-ден кіші болады?
- 1) күшті қышқылды күшті негізбен титрлегенде;
 - 2) әлсіз қышқылды күшті негізбен титрлегенде;
 - 3) әлсіз негізді күшті қышқылмен титрлегенде;
 - 4) күшті негізді күшті қышқылмен титрлегенде;
 - 5) дұрыс жауабы жоқ.
16. Метилді-қызғылт индикаторы қатысында Na_2CO_3 және NaOH қоспасы HCl ерітіндісімен титрленген. Бұндай жағдайда қоспа қалай титрленеді?
- 1) $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ жартысы;
 - 2) NaOH ;
 - 3) $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$;
 - 4) Na_2CO_3 ;
 - 5) Na_2CO_3 жартысы.
17. Әлсіз қышқылды күшті негізбен титрлеу қисығының эквивалентті нүктеден кейінгі өзгерісі қандай факторға тәуелді?
- 1) қышқылдың концентрациясына;
 - 2) негіздің концентрациясына;
 - 3) қышқылдың табиғатына;
 - 4) қышқылдың күшіне;
 - 5) дұрыс жауап келтірілмеген.
18. Индикатордың екі түрінің концентрацияларының қандай қатынасында оның қышқылдық түрінің түсін байқауға болады?
- 1) $\frac{C_{\text{қыш.}}}{C_{\text{нег.}}} \leq \frac{1}{10}$; 2) $\frac{C_{\text{қыш.}}}{C_{\text{нег.}}} > \frac{1}{10}$; 3) $\frac{C_{\text{қыш.}}}{C_{\text{нег.}}} \geq 10$;
 - 4) $\frac{1}{10} < \frac{C_{\text{қыш.}}}{C_{\text{нег.}}} < 10$; 5) $\frac{C_{\text{қыш.}}}{C_{\text{нег.}}} < 10$.
19. Индикатордың екі түрі концентрацияларының қандай қатынасында оның негіздік түрінің түсін байқауға болады?
- 1) $\frac{C_{\text{қыш.}}}{C_{\text{нег.}}} \leq \frac{1}{10}$; 2) $\frac{C_{\text{қыш.}}}{C_{\text{нег.}}} > \frac{1}{10}$; 3) $\frac{C_{\text{қыш.}}}{C_{\text{нег.}}} \geq 10$;
 - 4) $\frac{1}{10} < \frac{C_{\text{қыш.}}}{C_{\text{нег.}}} < 10$; 5) $\frac{C_{\text{қыш.}}}{C_{\text{нег.}}} < 10$.
20. Әлсіз негізді ($K_b=10^{-4}$) күшті қышқылмен $pT=5$ индикатор қатысында титрлегенде титрлеу қателігі немен анықталады?
- 1) индикатордың pT шамасының бейтараптау нүктесіне сәйкес келмеуімен;
 - 2) индикатордың pT мәнінің «тұзды эффектің нәтижесінде өзгеруімен;

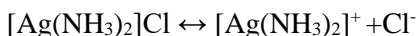
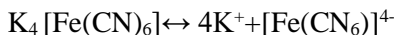
- 3) индикатордың рТ мәнінің эквивалентті нүктедегі рН мәніне сәйкес келмеуімен;
- 4) индикатордың түсі ауысу аралығы мен титрлеу қисығының күрт өзгеру шамасының сәйкес келмеуімен;
- 5) дұрыс жауап келтірілмеген.

КОМПЛЕКС ТҮЗУ РЕАКЦИЯЛАРЫ

7.1. Комплексті қосылыстардың негізгі сипаттамалары

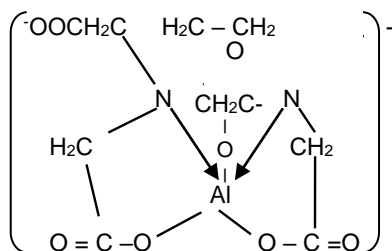
Комплекстік қосылыстар орталық ионнан (атом) М және онымен байланысқан лигандтардан L тұрады. Орталық ионды комплекстүзгіш деп атайды. Комплекстүзгішпен байланысқан лигандтар зарядталған не бейтарап бейорганикалық, не органикалық бөлшектер болуы мүмкін. Комплекстүзгіш лигандтармен бірге қосылыстың ішкі координациялық сферасын (өрісін) құрайды.

Егер комплекстік қосылыс зарядталған ион түрінде жүрсе, оның сыртқы координациялық сферасы пайда болады. Бұл электростатикалық күшпен байланысқан теріс не оң зарядталған иондар. Мысалы:



$[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$ -ішкі координациялық сфера, яғни комплекстік иондар. K^+ , Cl^- – сыртқы координациялық сфера. Әдетте комплекстүзгіш ролін электрондары d-орбитальда орналасқан металл иондары атқарады: Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Pd, Pt, Ag т.б.

Лигандтардың координациялық байланыс түзу қабілеттілігі дентаттықпен сипатталады. Кейбір лигандтар комплекстүзгіштің бірден артық атомдармен байланысып координациялық сферада бірден артық орын алады. Мұндай лигандтар полидентатты деп аталады. Монодентатты лигандтар



Полидентатты лигандтармен түзілген комплекстерді хелатты, ішкі комплексті қосылыстар дейді. Комплекстүзгіштердің негізгі координациялық саны 4 пен 6, сирек -2 мен 8, одан да сирек -5 пен 7 болады.

Комплекстүзгіштің санына қарай комплекстік қосылыстар монодролы – бір комплекстүзгіш $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, және полидролы – екі, не одан да көп комплекстүзгіш $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$ болып бөлінеді. Полидролы комплекстерге полиқышқылдар мен полисульфидтер жатады.

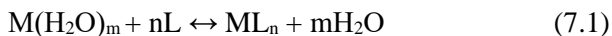
Комплекстүзу процесі ертіндідегі лигандтың концентрациясына байланысты сатылай жүреді, сондықтан құрамы әр түрлі бірнеше комплекстік қосылыс түзілуі мүмкін. Мысалы, мыс (II) пен аммиак әрекеттескенде тізбектеп бір-, екі-, үш- және төрт аммиакты мыс пайда болады: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Комплекстік қосылыстардың бірқатар бағалы қасиеттері бар:

- 1) Комплекстің құрамына кіретін комплекстүзгіш пен лигандтар ертіндіде бос түрінде жүрмейді. Ішкі координациялық сфераға кірген қарапайым бөлшектердің қасиеті өзгереді.
- 2) Комплекстік қосылыстардың көпшілігінің өзіне тән бояуы болады.
- 3) Көптеген комплекс түзу реакциясы толық, аяғына дейін жүреді.
- 4) Комплекс түзу реакциялары таңдамалы жүреді .

7.2. Комплекс түзу реакцияларының тепе-теңдік константалары

Судағы ертіндіде металл иондары гидратталған, яғни аквакомплекс түрінде жүреді $M(H_2O)^{n+}$. Ертіндіге комплекс түзетін лигандтарды қосқанда ішкі координациялы сферадан су молекулалары ығыстырылып, олар лигандтармен алмасады:



Реакцияның жазылуын қарапайымдату үшін аквакомплексдердің түзілу және бұзылу процестерін еске алмай, комплекстүзу реакциясы тікелей комплекстүзгіш пен лигандтың арасында жүреді деп қарастыруға болады:



(7.2) реакциясының тепе-теңдік константасы қаншалықты келтірілген реакция аяғына дейін жүретінін көрсетеді, ол комплекстің тұрақтылық константасы (β) деп аталады:

$$\beta_n = a_{ML_n} / a_M \cdot a_L^n \quad (7.3)$$

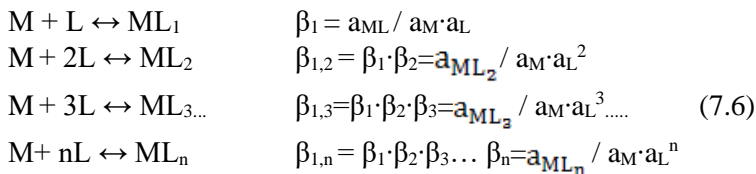
ML_n комплексінің түзілуі сатылай жүреді:



Әр сатыға сәйкес өзінің сатылай тепе-теңдік константасы болады:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= a_{ML_1} / a_M \cdot a_L \\ \beta_2 &= a_{ML_2} / a_{ML_1} \cdot a_L \\ \beta_3 &= a_{ML_3} / a_{ML_2} \cdot a_L \dots \\ \beta_n &= a_{ML_n} / a_{ML_{n-1}} \cdot a_L \end{aligned} \quad (7.5)$$

$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ -сатылай тұрақтылық константалары. Келтірілген комплекстүзу реакцияларын басқаша толық реакция түрінде жазуға болады:



(7.3-7.6) теңдіктерінде келтірілген тұрақтылық константалары компоненттердің активтіктерімен белгіленетіндіктен олар термодинамикалық тұрақтылық константалары болады. Ал концентрациялық тұрақтылық константалары ерітіндінің иондық күшіне байланысты:

$$\begin{aligned}
 \beta_n &= \frac{[ML_n] \cdot f_{ML_n}}{[M] \cdot [L]^n \cdot f_M \cdot f_L^n} \\
 \beta_{n(c)} &= \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = \beta_n \frac{f_M \cdot f_L^n}{f_{ML_n}}
 \end{aligned} \tag{7.7}$$

Иондық күші тұрақты ерітінділерде концентрациялық тұрақтылық константалар мәні өзгермей тұрақты болып қалады, сондықтан $\beta_{n(c)}$ пайдаланып тікелей ерітінділердегі тепе-теңдік концентрацияларды есептеуге болады.

Комплекстүзу тепе-теңдігін сипаттау үшін комплексті қосылыстың қаншалықты толық түзілгенін көрсететін функция $F(L)$ (комплекстену функциясы) пайдаланылады. $F(L)$ – металл иондарының жалпы концентрациясы C_M мен оның комплекс түзбеген бөлігінің тепе-теңдік концентрациясының қатынасы ($[M]$):

$$F(L) = C_M / [M]$$

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n];$$

Комплексті иондардың тепе-теңдік концентрацияларын олардың сатылай тұрақтылық константаларын пайдаланып табуға болады, онда:

$$\begin{aligned}
C_M &= [M] + \beta_1 \cdot [M] \cdot [L] + \beta_{1,2} [M] \cdot [L]^2 + \dots + \beta_{1,n} [M] \cdot [L]^n = \\
&= M(1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_{1,2} \cdot [L]^2 + \dots + \beta_{1,n} \cdot [L]^n); \\
\frac{C_M}{[M]} &= F(L) = 1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_{1,2} \cdot [L]^2 + \dots + \beta_{1,n} \cdot [L]^n = \\
&= 1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n \cdot [L]^n
\end{aligned}$$

N – максималды координациялық сан. Функция F(L) кез-келген комплексті бөлшектердің мольдік үлесін табуға пайдаланылады:

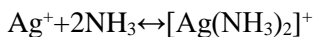
$$\alpha_{MLn} = \beta_n \cdot [L]^n / F(L)$$

$$\begin{aligned}
\alpha_{ML} &= \frac{[ML]}{C_M} = \frac{\beta_1 \cdot [L]}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n \cdot [L]^n} \dots \\
\alpha_{ML_n} &= \frac{[ML_n]}{C_M} = \frac{\beta_n \cdot [L]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n \cdot [L]^n} \quad (7.8)
\end{aligned}$$

Мольдік үлестердің қоспасы бірге тең. Мысалы, $Ag^+ + NH_3 \leftrightarrow Ag(NH_3)^+$:

$$\beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+] \cdot [NH_3]} = 6,6 \cdot 10^3;$$

$$[Ag(NH_3)^+] = \beta_1 \cdot [Ag^+] \cdot [NH_3]$$



$$\beta_{1,2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2} = 1,1 \cdot 10^7;$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = \beta_{1,2} \cdot [Ag^+] \cdot [NH_3]^2$$

$$C_{Ag^+} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Ag^+] + \beta_1 \cdot [Ag^+] \cdot [NH_3] + \beta_{1,2} \cdot [Ag^+] \cdot [NH_3]^2 = [Ag^+] (1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_{1,2} \cdot [NH_3]^2)$$

$$F(L) = \frac{C_{Ag^+}}{[Ag^+]} = 1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_{1,2} \cdot [NH_3]^2$$

$$\alpha^0_{Ag} = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag^+}} = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_{1,2} \cdot [NH_3]^2)} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_{1,2} \cdot [NH_3]^2} \quad (7.9)$$

$$\alpha_{Ag(NH_3)^+} = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{C_{Ag^+}} = \frac{\beta_1 \cdot [Ag^+] \cdot [NH_3]}{[Ag^+] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_{1,2} \cdot [NH_3]^2)} = \frac{\beta_1 \cdot [NH_3]}{1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_{1,2} \cdot [NH_3]^2} = \beta_1 \cdot [NH_3] \cdot \alpha^0 \quad (7.10)$$

$$\alpha_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{C_{Ag^+}} = \frac{\beta_{1,2} \cdot [Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag^+] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_{1,2} \cdot [NH_3]^2)} = \frac{\beta_{1,2} \cdot [NH_3]^2}{1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_{1,2} \cdot [NH_3]^2} = \beta_{1,2} \cdot [NH_3]^2 \cdot \alpha^0 \quad (7.11)$$

Құрамында 0,01М Ag^+ және 1М NH_3 бар ерітіндідегі комплекстік бөлшектердің тепе-теңдік концентрациясын есептейік. Есепті жеңілдету үшін ерітіндіде лигандтың көп артық мөлшері жүргенде бос лигандтың тепе-теңдік концентрациясын оның алғашқы концентрациясына тең деп алады. Сондықтан $[NH_3] = C_{NH_3} = 1M$.

(7.9) - теңдіктен:

$$\alpha^0_{Ag} = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag^+}} = \frac{1}{1 + 6,6 \cdot 10^3 \cdot 1 + 1,1 \cdot 10^7 \cdot 1^2} = 9,1 \cdot 10^{-8}$$

(7.10) - теңдіктен:

$$\alpha_{Ag(NH_3)^+} = 6,6 \cdot 10^3 \cdot 9,1 \cdot 10^{-8} = 6 \cdot 10^{-4}$$

(7.11) - теңдіктен:

$$\alpha_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 1,1 \cdot 10^7 \cdot 9,1 \cdot 10^{-8} = 1,0$$

Енді комплекстік бөлшектердің тепе-теңдік концентрациясын (моль/л) табуға болады. (3.10), (3.11) теңдіктерінен:

$$[Ag(NH_3)^+] = C_{Ag^+} \cdot \alpha_{[Ag(NH_3)^+]} = 0,01 \cdot 6 \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = C_{Ag^+} \cdot \alpha_{[Ag(NH_3)_2^+]} = 0,01 \cdot 1,0 = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Ерітіндіде тек $[Ag(NH_3)_2]^+$ бөлшектері жүреді десе де болады, себебі оның концентрациясы $[Ag(NH_3)]^+$ бөлшектерінің концентрациясынан мың еседей артық.

Комплекстүзу процесін графикалық жолмен бейнелеу үшін жеке комплекстердің мольдік үлесінің лигандтың концентрациясына тәуелділігін қарастырады: $\alpha_{ML_n} - \lg [L]$, не $\alpha_{ML_n} - pL (pL = -\lg [L])$. Ол үшін (7.8) теңдіктері бойынша лиганд концентрациясының өзгеруіне байланысты әр комплекстің мольдік үлесін есептейді.

7.1 суретте сынаптың (II) хлоридті комплекстерінің таралу, не тепе-теңдік диаграммасы келтірілген. Ерітіндідегі сынаптың хлоридті комплекстері $HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$, олардың тұрақтылық константалары $\beta(HgCl^+) = 5,5 \cdot 10^6$; $\beta(HgCl_2) = 1,6 \cdot 10^1$; $\beta(HgCl_3^-) = 1,2 \cdot 10^{14}$; $\beta(HgCl_4^{2-}) = 1,2 \cdot 10^{15}$.

Әр комплекстің мольдік үлесі:

$$\alpha_{HgCl^+} = \frac{[HgCl^+]}{C_{Hg^{+2}}} = \beta_{HgCl^+} \cdot [Cl^-] \cdot \alpha^0$$

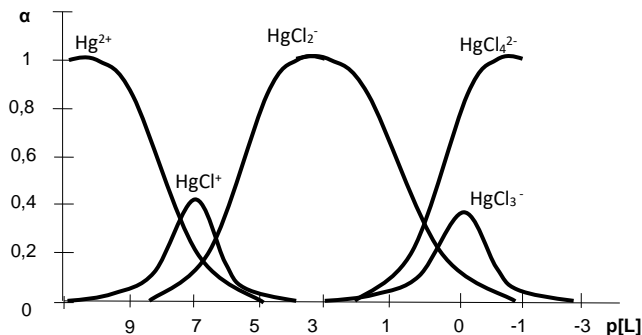
$$\alpha_{HgCl_2} = \frac{[HgCl_2]}{C_{Hg}} = \beta_{HgCl_2} \cdot [Cl^-]^2 \cdot \alpha^0$$

$$\alpha_{HgCl_3^-} = \frac{[HgCl_3^-]}{C_{Hg}} = \beta_{HgCl_3^-} \cdot [Cl^-]^3 \cdot \alpha^0$$

$$\alpha_{\text{HgCl}_4^{2-}} = \frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]}{C_{\text{Hg}}} = \beta_{\text{HgCl}_4^{2-}} \cdot [\text{Cl}^-]^4 \cdot \alpha^0$$

$$\alpha^0 = \frac{1}{1 + \beta_{\text{HgCl}^+} \cdot [\text{Cl}^-] + \beta_{\text{HgCl}_2} \cdot [\text{Cl}^-]^2 + \beta_{\text{HgCl}_3^-} \cdot [\text{Cl}^-]^3 + \beta_{\text{HgCl}_4^{2-}} \cdot [\text{Cl}^-]^4}$$

7.1 суреттен хлор иондарының концентрациясы өзгеруіне байланысты ерітіндіде басым жүретін негізгі комплекс HgCl_2 екенін байқауға болады.



7.1 – сурет. Сынап(II)-ионының хлоридті комплекстерінің таралуы, не тепе-теңдік диаграммасы.

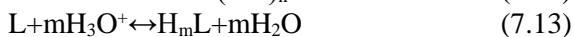
Комплексті қосылыс ерітіндісіндегі тепе-теңдікті комплекстің диссоциациялануы тұрғысында қарастыруға болады:

$$\text{ML}_n \leftrightarrow \text{M} + n\text{L}, \quad K = \frac{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]} - \text{тұрақсыздық константасы.}$$

Тұрақсыздық константасы тұрақтылық константаға кері мән: $\beta = \frac{1}{K}$;

Комплекс түзетін M және L компоненттердің тек өзара әрекеттесуі тәжірибеде өте сирек кездеседі. Көбінесе ерітіндіде M және L –мен қосымша реакцияға қатысатын заттар жүреді. Мысалы, сулы ерітіндінің қышқылдығы металл иондарының

гидроксокомплекс, ал лигандтардың протонданған қосылыстар түзуіне себеп болады:



(7.12), (7.13) реакциялары жүйедегі М және L концентрацияларына әсер етіп негізгі (7.2) процесінің жүру жағдайын өзгертеді. Ерітіндіде жүретін қосымша реакцияларды ескеру үшін шартты тұрақтылық константаларын пайдаланған жөн:

$$\beta_{n(u)} = \frac{[ML_n]}{C_M \cdot C_L^n} \quad (7.14)$$

C_M – құрамында М бар бөлшектердің концентрациясы. Бұл мәнге негізгі лиганд L- мен байланысқан бөлшектер кірмейді:

$$C_M = [M] + [M(OH)] + [M(OH)_2] + \dots + [M(OH)_n] \quad (7.15)$$

Сол сияқты C_L – М-мен байланысқан түрлеріне басқа құрамында L бар қосылыстардың қоспасы:

$$C_L = [L] + [HL] + [H_2L] + \dots + [H_mL] \quad (7.16)$$

(7.15), (7.16) теңдіктерінде бөлшектердің зарядтары жазылмаған.

Шартты тұрақтылық константасын есептеу үшін қосымша реакциялардың коэффициенттерін білу керек – α_M, α_L :

$$\alpha_i = \frac{[M]}{C_M}; \quad \alpha_L = \frac{[L]}{C_L} \quad (7.17)$$

(7.14) теңдігіндегі C_M және C_L мәндерін (7.17) мәндерімен алмастырса:

$$\beta' = \beta_{n(\phi)} = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]} \alpha_M \cdot \alpha_L^n = \beta_{i(C)} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n \quad (7.18)$$

α_M, α_L - M және L бөлшектерінің белгілі жағдайдағы мольдік үлесін көрсетеді.

α_M және α_L коэффициенттерін есептеуді қарастырайық. (7.15) теңдігіне кіретін MOH , M(OH)_2 т.б. бөлшектерінің концентрацияларын әр комплекске сәйкес тұрақтылық константаларын пайдаланып табуға болады:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= [\text{MOH}]/[\text{M}] \cdot [\text{OH}]; [\text{M(OH)}] = \beta_1 \cdot [\text{M}] \cdot [\text{OH}] \\ \beta_2 &= \text{M(OH)}_2/[\text{M}] \cdot [\text{OH}]^2; [\text{M(OH)}_2] = \beta_2 \cdot [\text{M}] \cdot [\text{OH}]^2 \\ &\dots\dots\dots \\ \beta_n &= [\text{M(OH)}_n] / [\text{M}] \cdot [\text{OH}]^n [\text{M(OH)}_n] = \beta_n [\text{M}] \cdot [\text{OH}]^n \end{aligned} \quad (7.19)$$

Осыдан:

$$\begin{aligned} C_M &= [\text{M}] + \beta_1 \cdot [\text{M}] \cdot [\text{OH}] + \beta_{1/2} \cdot [\text{M}] \cdot [\text{OH}]^2 + \dots + \beta_{1/n} [\text{M}] \cdot [\text{OH}]^n = \\ &= [\text{M}] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [\text{OH}] + \beta_{1/2} \cdot [\text{OH}]^2 + \dots + \beta_{1/n} \cdot [\text{OH}]^n) \end{aligned}$$

$$\frac{C_M}{[M]} = \frac{1}{\alpha_M} = 1 + \beta_1 \cdot [\text{OH}] + \beta_{1/2} \cdot [\text{OH}]^2 + \dots + \beta_{1/n} \cdot [\text{OH}]^n$$

$$\frac{C_M}{[M]} = \frac{1}{\alpha_M} = 1 + \beta_1 \cdot [X] + \beta_{1/2} \cdot [X]^2 + \dots + \beta_{1/n} \cdot [X]^n \quad (7.20)$$

Егер MX , MX_2 т.б. комплекстерінің тұрақтылық константалары және лиганд X-тің концентрациясы белгілі болса α_M мәнін жеңіл есептеуге болады. Сол сияқты α_L да есептеуге болады. Пайда болатын қышқылдың жалпы формуласын H_4L дейік, онда HL , H_2L , H_3L , H_4L бөлшектерінің концентрациялары әрқайсысына сәйкес сатылай қышқылдық константалармен анықталады:





$$\begin{aligned} [\text{HL}^{3-}] &\leftrightarrow [\text{L}^{4-}] \cdot [\text{H}^+] / K_{A(4)} \\ [\text{H}_2\text{L}^{2-}] &\leftrightarrow [\text{HL}^{3-}] \cdot [\text{H}^+] / K_{A(3)} \\ [\text{H}_3\text{L}^-] &\leftrightarrow [\text{H}_2\text{L}^{2-}] + [\text{H}^+] / K_{A(2)} \\ [\text{H}_4\text{L}] &\leftrightarrow [\text{H}_3\text{L}^-] + [\text{H}^+] / K_{A(1)} \end{aligned} \quad (7.21)$$

(7.21) теңдігіне $[\text{HL}^{3-}]$ мәнін қойсақ:

$$[\text{H}_2\text{L}^{2-}] = [\text{L}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^2 / K_{A(3)} \cdot K_{A(4)} \quad (7.22)$$

(7.22) теңдігіне $[\text{H}_2\text{L}^{2-}]$ мәнін қойсақ:

$$[\text{H}_3\text{L}^-] = [\text{L}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^3 / K_{A(4)} \cdot K_{A(3)} \cdot K_{A(2)} \quad (7.23)$$

(7.23) теңдігіне $[\text{H}_3\text{L}^-]$ мәнін қойсақ:

$$[\text{H}_4\text{L}] = [\text{L}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^4 / K_{A(1)} \cdot K_{A(2)} \cdot K_{A(3)} \cdot K_{A(1)} \quad (7.24)$$

(7.21-7.24) теңдіктеріндегі $[\text{HL}^{3-}]$, $[\text{H}_2\text{L}^{2-}]$, $[\text{H}_3\text{L}^-]$, $[\text{H}_4\text{L}]$ мәндерін (7.16) теңдігіне қойсақ:

$$\begin{aligned} C_L &= [\text{L}^{4-}] + \frac{[\text{L}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a(4)}} + \frac{[\text{L}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{a(3)} \cdot K_{a(4)}} + \frac{[\text{L}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^3}{K_{a(2)} \cdot K_{a(3)} \cdot K_{a(4)}} + \\ &+ \frac{[\text{L}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^4}{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)} \cdot K_{a(3)} \cdot K_{a(4)}} = \\ &= [\text{L}^{4-}] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a(4)}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a(3)} \cdot K_{a(4)}} + \dots + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)} \cdot K_{a(3)} \cdot K_{a(4)}} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\alpha_L} = \frac{C_L}{[L^{4-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a(4)}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a(3)} \cdot K_{a(4)}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a(2)} \cdot K_{a(3)} \cdot K_{a(4)}} =$$

$$= \frac{[H^+]^4}{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)} \cdot K_{a(3)} \cdot K_{a(4)}}$$

Мысалы, мыс иондарының этилендиаминтетрасірке қышқылымен (ЭДТУ) ерітінді рН=3 болғандағы түзетін комплекстің шартты тұрақтылық константасын табайық, ЭДТУ төрт негізді қышқыл (Н₄У):

$$\beta_{CuY^{2-}} = 6,3 \cdot 10^{18}; \quad K_{a(1)} = 1 \cdot 10^{-2}; \quad K_{a(2)} = 2,1 \cdot 10^{-3};$$

$$K_{a(3)} = 6,9 \cdot 10^{-7}; \quad K_{a(4)} = 5,5 \cdot 10^{-11};$$

$$\alpha_L = \frac{1}{1 + \frac{1 \cdot 10^{-3}}{5,5 \cdot 10^{-11}} + \frac{1 \cdot 10^{-6}}{5,5 \cdot 10^{-11} \cdot 6,9 \cdot 10^{-7}} + \frac{1 \cdot 10^{-9}}{5,5 \cdot 10^{-11} \cdot 6,9 \cdot 10^{-7} \cdot 2,1 \cdot 10^{-3}} + \frac{1,0 \cdot 10^{-12}}{5,5 \cdot 10^{-11} \cdot 6,9 \cdot 10^{-7} \cdot 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}} =$$

$$= \frac{1}{1 + 1,8 \cdot 10^7 + 2,6 \cdot 10^{10} + 1,2 \cdot 10^{10} + 1,2 \cdot 10^9} = \frac{1}{3,8 \cdot 10^{10}} = 2,5 \cdot 10^{-11}$$

$$\beta^1_{CuY^{2-}} = \beta_{CuY^{2-}} \cdot \alpha_L = 6,3 \cdot 10^{18} \cdot 2,6 \cdot 10^{-11} = 1,6 \cdot 10^8$$

Комплекстің тұрақтылығы 10^{10} есе кемиді.

Егер М мен L екеуі де қосымша реакцияға қатысса β^1 (7.18) теңдігімен есептеледі. Мысалы, $1,0 \cdot 10^{-3}$ М НСІ ерітіндісіндегі НгУ²⁻ комплексінің тұрақтылық константасын табайық. Бұл жағдайда екі түрлі (бәсекелес) реакция жүреді: 1) Нг(II)-ионының хлоридті комплекстер түзуі; 2) У⁴⁻-ионының протондану реакциялары.

$\beta_{HgY^{2-}} = 6,3 \cdot 10^{21}$, сынаптың (II) хлоридті комплекстерінің тұрақтылық константалары: $\beta_1 = 5 \cdot 10^6$; $\beta_2 = 1,6 \cdot 10^{13}$; $\beta_3 = 1,2 \cdot 10^{14}$; $\beta_4 = 1,2 \cdot 10^{15}$.

$$\beta_{HgY^{2-}}^1 = \beta_{HgY^{2-}} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L, \quad \alpha_L \text{ мәні бұдан бұрынғы келтірілген}$$

мысалдардан $2,6 \cdot 10^{-11}$.

(7.20) теңдігінен

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + 5 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3} + 1,6 \cdot 10^{13} \cdot 10^{-6} + 1,2 \cdot 10^{14} \cdot 10^{-9} + 1,2 \cdot 10^{15} \cdot 10^{-12}} =$$

$$= \frac{1}{1,6 \cdot 10^7} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$\beta_{HgY^{2-}} = 6,3 \cdot 10^{21} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 2,6 \cdot 10^{-11} = 1,0 \cdot 10^4$$

Келтірілген мысалдардан комплексті қосылыс алу үшін ерітіндідегі қосымша реакцияларды еске алып белгілі жағдайлар жасау қажет.

Тұрақтылық константаларын табуға, тәжірибелік мәндерді пайдаланып жеңіл есептелетін және тұрақтылық константаларымен күрделі математикалық байланысы бар функциялар пайдаланылады. Мұның бірі Бьеррум ұсынған «түзілу функциясың n . n - комплекс түзгішпен байланысқан лигандтардың орта саны:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M}$$

Лигандтардың жалпы концентрациясы C_L бос лиганд пен жеке комплекстердің лигандтың санына көбейтілген концентрацияларының қосындысына тең:

$$C_L = [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots + n[ML_n] + [L]$$

$$C_L - [L] = [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots + n[ML_n];$$

$(C_L - [L])$ – комплекстүзгішпен байланысқан лигандтардың концентрациясы. Бұл теңдікке кіретін комплекстердің концентрациясын толық тұрақтылық константаларын (7.6) пайдаланып табады:

$$\begin{aligned}
C_L - L &= \beta_1 \cdot [M] \cdot [L] + 2\beta_{1/2} \cdot [M] \cdot [L]^2 + \\
&+ 3\beta_{1/3} [M] \cdot [L]^3 + \dots + n\beta_n [M] \cdot [L]^n = \\
&= [M] \cdot (\beta_1 \cdot [L] + 2\beta_{1/2} \cdot [L]^2 + 3\beta_{1/3} \cdot [L]^3 \\
&+ \dots + n\beta_{1/n} \cdot [L]^n) = [M] \sum_{n=1}^{n=N} n\beta_n \cdot [L]^n
\end{aligned}
\tag{7.25}$$

Комплекстүзгіштің жалпы концентрациясы

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n];$$

(7.6) теңдігінен:

$$\begin{aligned}
C_M &= [M] + \beta_1 \cdot [M] \cdot [L] + \beta_{1/2} \cdot [M] \cdot [L]^2 + \\
&+ \beta_{1/3} [M] \cdot [L]^3 + \dots + \beta_n [M] \cdot [L]^n = \\
&= [M] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_{1/2} \cdot [L]^2 + \beta_{1/3} \cdot [L]^3 + \dots + \beta_{1/n} \cdot [L]^n) = \\
&= [M] \left(1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n \cdot [L]^n\right)
\end{aligned}
\tag{7.26}$$

(7.25) теңдігінің (7.26) теңдігіне қатынасы түзілу функциясы мен бос лигандтардың арасындағы байланысты береді:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n\beta_n \cdot [L]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n \cdot [L]^n}$$

Бос лигандтың концентрациясының өзгеруі түзілу функциясы мәнін өзгертеді.

7.3. Ерігіндідегі комплекс түзу реакцияларының жылдамдығы

Реагенттердің концентрациясына, температураға, еріткішке және жүйенің жеке қасиеттеріне байланысты комплекс түзу

реакцияларының жылдамдықтары өзгеріп тұрады. Бейорганикалық және органикалық лигандтары бар комплекстердің көпшілігінің түзілу және диссациялану реакциялары өте тез жүреді. Бұндай комплекстер лабильді комплекстер деп аталады. Лабильді комплекстің мысалы ретінде мыстың тетрааминді комплексін $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ айтуға болады. Бұл комплекс мыс тұзының ерітіндісіне аммиак ерітіндісін қосқанда өте тез түзіледі де, ал ерітіндінің қышқылдығын арттырғанда тез бұзылады.

Ішкі сфералары өте бояу реакцияласатын немесе мүлдем реакцияласпайтын комплексті қосылыстарды инертті комплекстер деп атайды. Оларға $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; және т.б. қышқылдығы өте жоғары ерітіндіде ыдырамайтын комплекстер жатады. Комплекстерді лабильді және инертті деп шартты түрде ғана бөледі, өйткені оларды бір-бірінен бөліп тастау негізсіз болады. Таубенің пікірі бойынша егер 0,1 М ерітіндідегі комплекс қатысында жүретін реакция бөлме температурасында 1 мин ішінде өтетін болса, ондай комплекс лабильді болады. Дегенмен бұндай критерий еркін болып қалады.

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. Комплексті қосылыс деген не?
2. Координациялық сан, дентанттық деген не? Бір және көпдентатты комплекстерге мысал келтіріңдер.
3. Комплексті қосылыстардың тұрақтылығына қандай факторлар әсер етеді?
4. Комплексті қосылыстардың жалпы және сатылай түзілу константалары бір-бірімен қандай байланыста болады?
5. Комплекстену функциясы деген не? Осы функцияны пайдаланып қандай есептеулер жүргізуге болады?
6. Комплексті қосылыс түзілу реакцияларының аналитикалық химияда қолданылуына мысал келтіріңдер.

Тест тапсырмалары

1. Комплексті $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ионының сатылай тұрақсыздық константалары (К) мен тұрақтылық (β) константалары арасындағы тәуелділік мына теңдеулермен анықталады:

$$1) \quad K_1 = \frac{1}{\beta_1} \quad K_2 = \frac{1}{\beta_2} \quad K_1 K_2 = \frac{1}{\beta_1 \beta_2};$$

$$2) \quad K_2 = \frac{1}{\beta_1} \quad K_1 = \frac{1}{\beta_1} \quad K_1 K_2 = \frac{1}{\beta_1 \beta_2};$$

$$3) \quad K_1 = \frac{1}{\beta_2} \quad K_2 = \frac{1}{\beta_1} \quad K_1 K_2 = \frac{1}{\beta_1 \beta_2};$$

$$4) \quad K_1 = \frac{1}{\beta_2} \quad K_2 = \frac{1}{\beta_2} \quad K_1 K_2 = \frac{1}{\beta_1 \beta_2};$$

5) дұрыс жауап берілмеген.

2. Күміс иондарының аммиакпен комплекс түзуінің комплекстену функциясын ($F(L)=\Phi$) қайсы теңдеумен есептеуге болады?

$$1) \quad \Phi = 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_1\beta_2[NH_3]^2;$$

$$2) \quad \Phi = 1 + \beta_1[NH_3]^2 + \beta_1\beta_2[NH_3];$$

$$3) \quad \Phi = 1 + K_1[NH_3] + K_{1,2}[NH_3]^2;$$

$$4) \quad \Phi = 1 + K_{H_1}[NH_3] + \frac{1}{K_1} \cdot \frac{1}{K_1} \cdot [NH_3]^2;$$

$$5) \quad \Phi = 1 + K_{H_1}[NH_3]^2 + \frac{1}{K_1} \cdot \frac{1}{K_2} \cdot [NH_3].$$

3. Мына реакциялар бойынша: $Ag^+ + CN^- \leftrightarrow [Ag(CN)]$ (1); $[Ag(CN)] + CN^- \leftrightarrow [Ag(CN)_2]^-$ (2) комплекс түзілу тепе-теңдігінің жалпы термодинамикалық константасы мына теңдеумен анықталады:

$$1) \beta_{1,2}^T = \frac{a(Ag(CN))}{a(Ag^+) \cdot a^2(CN^-)}; \quad 2) \beta_{1,2}^T = \frac{a(Ag(CN)_2^-)}{a(Ag^+) \cdot a(CN^-)};$$

$$3) \beta_{1,2}^T = \frac{a(Ag^+) \cdot a^2(CN^-)}{a(Ag(CN)_2^-)}; \quad 4) \beta_{1,2}^T = \frac{a(Ag(CN)_2^-)}{a(Ag^+) \cdot a^2(CN^-)};$$

$$5) \beta_{1,2}^T = \frac{a(Ag^+) \cdot a(CN^-)}{a(Ag(CN))}.$$

4. $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплексті ионының сатылай тұрақтылық және тұрақсыздық константалары арасындағы тәуелділігі мына теңдеулермен анықталады:

$$1) \quad \beta_1 = \frac{1}{K_1}, \quad \beta_2 = \frac{1}{K_2}, \quad \beta_1\beta_2 = \frac{1}{K_1K_2};$$

$$2) \quad \beta_1 = \frac{1}{K_2}, \quad \beta_2 = \frac{1}{K_1}, \quad \beta_1\beta_2 = \frac{1}{K_1K_2};$$

- 3) $\beta_1 = \frac{1}{K_2}$, $\beta_2 = \frac{1}{K_2}$, $\beta_1\beta_2 = \frac{1}{K_1K_2}$;
- 4) $\beta_1 = \frac{1}{K_1}$, $\beta_2 = \frac{1}{K_1}$, $\beta_1\beta_2 = \frac{1}{K_1K_2}$;
- 5) дұрыс жауап берілмеген;
5. Комплексті ионның диссоциациялану процесінің жеке сатыларын сипаттайтын константалар (K) мен оның жалпы тұрақтылық константасы (β_n) арасында қандай арақатынас бар?
- 1) $\beta_n = K_1 + K_2 + \dots + K_n$;
 - 2) $\beta_n = K_1 \times K_n$;
 - 3) $\beta_n = 1/K_1 \cdot K_2 \dots K_n$;
 - 4) $\beta_n = K_1 \times K_2 \dots K_n$;
 - 5) $\beta_n = (K_1 + K_2 \dots + K_n) / K_1 \times K_2 \dots K_n$.
6. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ комплексті ионын бұзу үшін төменде көрсетілген қандай қосылысты пайдаланған ең тиімді?
- 1) NaCl $E_{K_{\text{AgCl}}} = 1,6 \times 10^{-10}$;
 - 2) NaBr $E_{K_{\text{AgBr}}} = 7,0 \times 10^{-13}$;
 - 3) NaJ $E_{K_{\text{AgJ}}} = 1,0 \times 10^{-16}$;
 - 4) NaSCN $E_{K_{\text{AgSCN}}} = 1,0 \times 10^{-12}$;
 - 5) NaOH $E_{K_{\text{AgOH}}} = 2,0 \times 10^{-8}$.
7. Төменде көрсетілген 0,1 М комплексті тұздар ерітінділерінің қайсысында Cd^{2+} ионының концентрациясы ең жоғары болады?
- 1) $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ $K_T = 7,8 \times 10^{-18}$;
 - 2) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $K_T = 2,8 \times 10^{-7}$;
 - 3) $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ $K_T = 2,0 \times 10^{-2}$;
 - 4) $[\text{CdJ}_4]^{2-}$ $K_T = 3,8 \times 10^{-6}$;
 - 5) $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]^{2-}$ $K_T = 1,3 \times 10^{-4}$.
8. Өте сұйытылған $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ерітіндісіне мына тұздарды қосқанда қандай тұнба алдымен түзіледі?
- 1) KBrO_3 $E_{K(\text{AgBrO}_3)} = 5,5 \times 10^{-5}$;
 - 2) KCl $E_{K(\text{AgCl})} = 1,6 \times 10^{-10}$;
 - 3) KBr $E_{K(\text{AgBr})} = 7,0 \times 10^{-13}$;
 - 4) K_2S $E_{K(\text{Ag}_2\text{S})} = 6,3 \times 10^{-50}$;
 - 5) тұнба түзілмейді.
9. Аммиакаттарды бұзуға жалпы комплекстерді ыдырату тәсілінің қайсысын қолдану тиімді?
- 1) сұйылту; 2) қыздыру; 3) қышқылдау; 4) тотықтыру;
 - 5) тотықсыздандыру.

10. Тиосульфаттарды бұзуға жалпы комплекстерді ыдырату тәсілінің қайсысын қолдану тиімді?
- 1) сұйылту;
 - 2) қыздыру;
 - 3) қышқылдау;
 - 4) сілтілеу;
 - 5) күшті электролит қосу.
11. Сулы ерітінділерде комплексті тұздардың диссоциациясы былай сипатталады:
- 1) комплексті тұздар күшті электролиттерше диссоциацияланады;
 - 2) комплексті тұздар электролиттік диссоциациялану процесінің бірінші сатысында әлсіз электролиттерше, ал комплексті иондардың өзі күшті электролиттерше диссоциацияланады;
 - 3) комплексті тұздар әлсіз электролиттерше диссоциацияланады;
 - 4) комплексті тұздар электролиттік диссоциациялану процесінің бірінші сатысында күшті электролиттерше, ал комплексті иондардың өзі әлсіз электролиттер сияқты диссоциацияланады;
 - 5) комплексті тұздар бірінші және екінші сатылар бойынша да әлсіз электролиттерше диссоциацияланады.
12. Комплексті иондарда орталық атом мен лигандалар арасында қандай байланыс болмайды?
- 1) иондық;
 - 2) ковалентті;
 - 3) электровалентті;
 - 4) донорлы-акцепторлық;
 - 5) суықты.
13. Комплексті ионның электролиттік диссоциациясы комплекстеуші лигандтың артық мөлшерін қосқанда:
- 1) төмендейді;
 - 2) төмендейді, одан кейін жоғарлайды;
 - 3) жоғарлайды;
 - 4) жоғарлайды, одан кейін төмендейді;
 - 5) өзгермейді.
14. Мына реакциялар қатарының қайсысы жүруі мүмкін:
- 1) $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgI} \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$;
 - 2) $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightarrow \text{AgI}$;
 - 3) $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightarrow \text{AgI} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$;
 - 4) $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightarrow \text{AgI} \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$;
 - 5) $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightarrow \text{AgI}$.
15. Күміс қосылыстарының қайсысы аммиак ерітіндісінде ең алдымен ериді?
- | | |
|--------------------------|---|
| 1) AgCl | $E_{\text{KAgCl}} = 1,6 \times 10^{-10}$; |
| 2) AgBr | $E_{\text{KAgBr}} = 7,0 \times 10^{-13}$; |
| 3) AgI | $E_{\text{KAgI}} = 1,0 \times 10^{-16}$; |
| 4) AgSCN | $E_{\text{KAgSCN}} = 1,0 \times 10^{-12}$; |
| 5) Ag_2S | $E_{\text{KAg}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}$. |

16. MeL_n комплексінің жалпы концентрациялық тұрақтылық константасының теңдеуін көрсетіңіз:

$$1) \beta_n = \frac{[MeL_n]}{[Me][L]^n}; 2) \beta_n = \frac{[MeL_n]}{[MeL_{n-1}][L]}; 3) \beta_n = \frac{[MeL_n]}{[MeL][L]^{n-1}};$$

$$4) \beta_n = \frac{[MeL_n][L]}{[MeL_{n+1}]}; 5) \beta_n = \frac{[Me][L]^n}{[MeL_n]}.$$

8- ТАРАУ

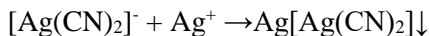
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯЛЫҚ ТИТРЛЕУ

8.1. Комплексонометриялық әдістің жалпы сипаттамасы

Комплексонометриялық титреу әдісінде анықтайтын зат пен титрантың арасында жүретін комплекстік қосылыс түзілу реакциясы пайдаланылады. Бұл әдісте металл иондарын титрант ретінде лигандтарды алып титрлейді. Комплексонометрия негізінен аналитикалық химияда ертеден пайдаланып келеді. Өткен ғасырдың ортасында Либих комплексонометриялық жолмен CN^- иондарын Ag^+ иондары тұзымен титрлеу әдісін ұсынды:



(8.1) реакция аяқталғаннан кейін әрмен қарай құйылған AgNO_3 комплекстік анионмен қосылып тұнба береді:



Ертіндінің алғашқы лайлана басталғаны титрлеудің аяқталғанын көрсетеді.

Комплексонометриялық титрлеудің тағы бір мысалы Cl^- , Br^- иондарын сынап(II) нитратымен титрлеу (меркуриметрия). Hg^{+2} иондарының координациялық саны екі не төртке тең, HgCl_2 , HgBr_2 сияқты өте тұрақты комплекстері пайда болады.

Меркуриметриялық әдісте эквивалентті нүктені анықтауға натрийдің нитропруссидін пайданалады – $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Бұл қосылыс эквивалентті нүктеде Hg^{2+} иондарымен ақ кристалды тұнба береді $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \downarrow$. ($E_K = 1 \cdot 10^{-9}$). Нитропруссид индикаторының бір артықшылығы – галоген иондарын тікелей

күшті қышқыл ортада анықтауға болады. Бұл титрлеуде индикатор ретінде дифенилкарбазид және дифенилкарбазонды пайдалануға да болады. Hg^{2+} иондары бейтарап, не әлсіз қышқыл ортада дифенилкарбазидпен көк түсті қосылыс түзеді, ал дифенилкарбазонмен рН 1,5-2,0 тұсында өте жақсы нәтиже алынады.

Комплексометриялық әдісте де пайдаланатын реакциялар титриметриялық анализдегі реакцияларға қойылатын шарттарға жауап беруі керек. Соның ішінде бұл әдіс үшін ең маңыздысы – реакцияның нәтижесінде белгілі стехиометриялық құрамы бар қосылыс түзілуі.

Монодентатты лигандтары пайдаланғанда метал иондарының координациялық санына қарай «nң бірнеше комплекстік қосылыстар түзілуі мүмкін: $\text{ML}_1, \text{ML}_2, \text{ML}_3 \dots \text{ML}_n$. Егер әр комплекске сәйкес сатылай тұрақтылық константаларының $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ бір бірінен айырмашылығы болмаса, онда ерітіндіге L лигандын қосқанда келтірілген қосылыстардың бәрі түзіледі. Тепе – теңдікті соңғы ML_n комплексін алу жағына толық ығыстыру үшін лигандтың көп артық мөлшерін құю керек. Сондықтан бұндай реакциялады титриметриялық анализде пайдалануға болмайды.

Титриметриялық мүддеге пайдаланылатын комплекстердің құрамындағы лигандтардың саны аз бір, не екіге сәйкес болуы керек. Ол үшін полидентантты, құрамында комплекс түзушінің бар координациялық сферасын қанықтыратын донорлы топшалары бар лигандтарды пайдалануға болады.

Бейорганикалық лигандтар көбінесе монодентатты болғандықтан оларды комплексометриялық мақсатта сирек пайдаланады.

Жоғарыда келтірілгендей комплексометриялық титрлеу әдістері белгілі болғанымен бұл әдістің кең дамуы органикалық титранттарды, әсіресе 1945 ж. швейцар химигі Шварценбах ұсынған аминополикарбон қышқылдарын металл иондарын анықтауға пайдаланғаннан кейін басталды.

Аминополикарбон қышқылдары – комплексондар, ал оларды пайдаланып титрлеу комплексонометриялық титрлеу деп аталады. Комплексондардың ең қарапайым өкілдері:

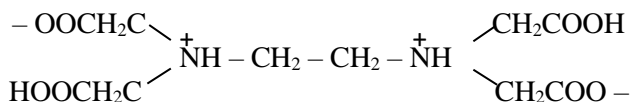
иминодисірке қышқылы - $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, нитрилоүшірке қышқылы - $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$.

Комплексонометрияда кең қолдану тапқан қышқыл – этилендиаминтөртсірке қышқылы (ЭДТУ):

$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ және оның екі натрийлі тұзы-ЭДТА, комплексон III, трилон Б ЭДТУ төрт карбоксил топшаларындағы төрт протонын беріп жібере алады, сондықтан оның формуласын қысқа түрде $\text{H}_4\text{У}$ деп жазуға болады. Бұл қышқылдың судағы ерітіндісінде мынандай протолитикалық тепе – теңдіктер пайда болады:

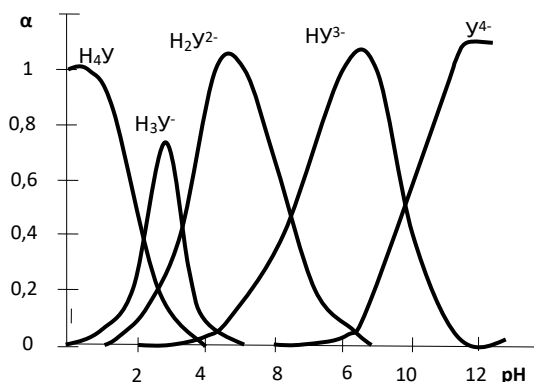


$\text{p} K_{\text{a}(1)}$, $\text{p} K_{\text{a}(2)}$ мәндерінің бір-біріне ұқсастығы және олардың $\text{p} K_{\text{a}(3)}$ пен $\text{p} K_{\text{a}(4)}$ мәндерінен үлкен айырмашылығы қышқылдың бетаинды құрылысымен (қайта топтасуымен) анықталады:



Сондықтан ЭДТУ –дың формуласын былай жазуға болады $\text{H}_2[\text{H}_2\text{У}]$, ал ЭДТА ның формуласын – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{У}$. ЭДТУ –дың судағы ерітіндісінде рН 3-6 аралығында жүретін негізгі бөлшек $\text{H}_2\text{У}^{2-}$, әлсіз негіздік ортада – HУ^{3-} , ал рН>11 болғанда -толық протондарын берген ион У^{4-} (8.1 – сурет). Бұл комплексондар – молекуласында бірнеше донорлы топшалар бар көпдентатты лигандтар. ЭДТА құрамында оттегі атомдарымен төрт донорлы топшалар – COO^- және азот атомдарымен екі донорлы топшалары бар, сондықтан ол координациялық саны 4 және 6

тең металл иондарының координациялық сферасын түгел толтырады, пайда болған комплекстің құрамы $M:L=1:1$.

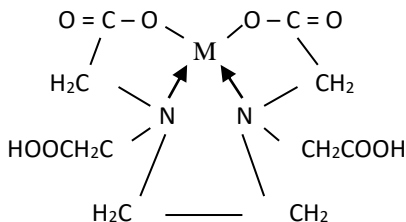


8.1 – сурет. Этилендиаминтөртсірке қышқылы (H_4U) құрамының ерітінді pH –на тәуелділігі. (α –әр жеке бөлшектердің сәйкес әлсіз қышқылдың жалпы концентрациясынан үлесі).

Комплексті қосылыстың заряды комплекстүзгіштің зарядымен анықталады:



Комплексондар көпдентатты болғандықтан олардың комплекстерінің (комплексонаттар) құрамында көп хелатты циклдер болады, яғни олар металл иондарымен тұрақты ішкі комплекстік қосылыс түзіледі. Мысалы, M^{2+} ионы ЭДТА –ның құрамындағы карбоксильді топшалардан екі сутегі иондарын алмастырады және азот атомдарымен координациялы байланысады, бұл жағдайда тұрақты бес мүшелі циклдер пайда болады:



Үш зарядталған металл иондары M^{3+} тағы бір – $COOH$ топшасымен сақина түзеді. Хелатты циклдердің саны артқан сайын комплексті қосылыстың тұрақтылығы да артады (8.1-кесте).

8.1 – кесте

Кейбір металл комплексонаттарының $\lg \beta_{MY}$ мәндері

M^{n+}	$\lg \beta_{MY}$	M^{n+}	$\lg \beta_{MY}$	M^{n+}	$\lg \beta_{MY}$
Tl^+	5.3	Cd^{2+}	16.5	Ti^{3+}	21.3
Ag^+	7.3	Pb^{2+}	18.0	Tl^{3+}	21.5
Ba^{2+}	7.8	Ni^{2+}	18.6	Sc^{3+}	23.1
Sr^{2+}	8.6	Cu^{2+}	18.8	In^{3+}	24.9
Mg^{2+}	8.7	Hg^{2+}	21.8	Fe^{3+}	25.1
Ca^{2+}	10.7	La^{3+}	15.5	Bi^{3+}	27.9
Mn^{2+}	13.8	Ce^{3+}	15.9	Th^{4+}	23.0
Fe^{2+}	14.3	Al^{3+}	16.1	Ce^{4+}	24.2
Co^{2+}	16.3	Y^{3+}	18.1	U^{4+}	25.2
Zn^{2+}	16.5	Yb^{3+}	20.3	Zr^{4+}	29.5

(8.2) – (8.4) реакциялардың теңдігінен әр металл иондары әрекеттескенде комплекстік қосылыс түзілумен қатар екі протон бөлініп шығады. Ерітіндінің қышқылдығын арттырмау үшін буферлі қоспалар пайдаланылады (аммиакты, тартратты, ацетатты, т.б.). Ерітінді рН-ның төмендеуі, әсіресе комплекстің тұрақтылығы аз болса, металл иондарының комплекске толық байланыспауына әкеп соғуы мүмкін. Пайдаланылатын буферлі қоспалар, мысалы аммиакты буфер, көптеген металл иондарымен аммиакты комплекстер түзеді- $ML_n(L-NH_3)$. ML_n комплекстері сәйкес комплексонаттарға қарағанда тұрақсыз болғанымен, олардың түзілуін комплексонаттардың тұрақтылығын бағалағанда еске алу керек. Бұл жағдайда тұрақтылықты бағалайтын мән термодинамикалық тұрақтылық константасы β_{MY} емес, шартты тұрақтылық константасының мәні β_{MY}^1 ;

$$\beta_{MY}^1 = \beta_{MY} * \alpha_M, \text{ не } \lg \beta_{MY}^1 = \lg \beta_{MY} + \lg \alpha_M \quad (8.5)$$

Сонымен қатар ерітіндіде жүретін бәсекелесті Y^{4+} иондарының протондану реакциясын да еске алу керек. Ол үшін

комплекстің шартты тұрақтылық константасының теңдігіне α_Y - коэффициентін енгізеді:

$$\beta_{MY}^1 = \beta_{MY} * \alpha_M * \alpha_Y, \text{ не } \lg \beta_{MY}^1 = \lg \beta_{MY} + \lg \alpha_M + \lg \alpha_Y, \quad (8.6)$$

Белгілі рН-қа сәйкес α_Y коэффициентінің мәнін (8.7) - теңдігін пайдаланып табуға болады:

$$\alpha_Y = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4}}{[H^+]^4 + K_{a1} \cdot [H^+]^3 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4}} \quad (8.7)$$

8.2-кесте

α_Y коэффициентінің ерітінді рН –на байланысты мәндері

рН	α_Y	$\lg \alpha_Y$	рН	α_Y	$\lg \alpha_Y$
2	$3,7 \cdot 10^{-14}$	-13,4	8	$5,4 \cdot 10^{-3}$	-2,3
3	$2,5 \cdot 10^{-11}$	-10,6	9	$5,2 \cdot 10^{-2}$	-1,3
4	$3,6 \cdot 10^{-9}$	-8,5	10	$3,5 \cdot 10^{-1}$	-0,46
5	$3,5 \cdot 10^{-7}$	-6,5	11	$8,5 \cdot 10^{-1}$	-0,07
6	$2,2 \cdot 10^{-5}$	-4,7	12	$9,8 \cdot 10^{-1}$	-0,01
7	$4,8 \cdot 10^{-4}$	-3,3			

8.2 – кестетегі мәліметтер қышқыл ортада α_Y мәні өте төмендейтінін көрсетеді, осыған байланысты тұрақтылығы аз комплексонаттарға сәйкес β_{MY}^1 мәні де азайып, металл иондары тіпті ЭДТА – мен байланспауы да мүмкін. Екінші жағынан, өте тұрақты комплекс түзетін үш зарядталған иондардың комплексонаттары қышқыл ортада да алынады. Осы себепті Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} иондарын ЭДТА –мен негіздік ортада, ал Bi^{3+} , Fe^{3+} иондарын қышқылдық ортада титрлейді.

Комплексонометриялық титрлеуді нәтижелі жүргізу үшін β_{MY}^1 мәні ең кем дегенде 10^7 сәйкес, не одан көп болуы керек.

Мысалы, келтірілген жағдайларда төмендегі иондарды ЭДТА –мен титрлеуге бола ма?

- CaY^{2-} , рН 5 болғанда;
- FeY^- , рН 2 болғанда;

в) ZnY^{2-} , концентрациясы $5,5 \cdot 10^{-2} M$ аммиак ерітіндісінде, мырыштың аммиакатты комплекстерінің тұрақтылық константалары:

$$\beta_1 = 2.0 \cdot 10^2; \quad \beta_{1,2} = 4.1 \cdot 10^4; \quad \beta_{1,3} = 1.0 \cdot 10^7; \quad \beta_{1,4} = 1.3 \cdot 10^9;$$

$$K_{a(NH_3)} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

Бұл сұраққа жауап беру үшін келтірілген комплексонаттардың шартты тұрақтылық константаларын тауып алу керек:

а) 8.1 және 8.2 кестелерден $\lg \beta_{CaY} = 10.7$, $\lg \alpha_Y = -6.5$, $\lg \beta_{CaY}^1 = 10.7 - 6.5 = 4.2$, $\beta_{CaY}^1 = 1.6 \cdot 10^4 < 10^7$, демек Ca^{2+} иондарын $pH=5$ –те комплексонометриялық әдіспен титрлеуге болмайды.

б) $\lg \beta_{FeY} = 25.1$; $\lg \alpha_Y = -13.4$; $\lg \beta_{FeY}^1 = 25.1 - 13.4 = 11.6$; $\beta_{FeY}^1 = 4.0 \cdot 10^{11} > 10^7$, демек Fe^{3+} иондарын ерітіндінің $pH=2$ болғанда комплексонометриялық жолмен титрлеуге болады.

$$в) \lg \beta_{ZnY} = 16.5;$$

$$1/\alpha_{Zn} = 1 + 2.0 \cdot 10^2 \cdot 5.5 \cdot 10^{-2} + 4.0 \cdot 10^4 \cdot (5.5 \cdot 10^{-2})^2 + 1.0 \cdot 10^7 \cdot (5.5 \cdot 10^{-2})^3 + 1.3 \cdot 10^9 \cdot (5.5 \cdot 10^{-2})^4 = 1.35 \cdot 10^4,$$

$$\lg \alpha_{Zn} = -4.1;$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_B \cdot C_B} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 5.5 \cdot 10^{-2}} = 1.0 \cdot 10^{-3}, \quad pOH=3, \quad pH=11.$$

$\lg \beta_{ZnY}^1 = 16.5 - 4.1 - 0.1 = 12.3$; $\beta_{ZnY}^1 = 2 \cdot 10^{12}$, демек бұл жағдайда Zn^{2+} иондарын комплексонометриялық әдіспен титрлеуге болады.

8.2. Титрлеу қисықтары

Күшті сілтілі ортада ($pH \approx 11$) көп зарядталған металл ионын ЭДТА –мен титрлеуді қарастырайық. Ерітіндінің $pH \approx 11$ сәйкес болғанда ЭДТА тек Y^{4-} иондары түрінде жүреді. Есептеуді жеңілдету үшін иондардың зарядтарын еске алмайық $M^{n+} + Y^{4-} \leftrightarrow MY^{(4-n)-}$ онда комплекстік қосылыс түзілу реакциясы былай жазылады:



ал МУ тұрақтылық константасы:

$$\beta_{MY} = [MY]/[M] \cdot [Y] \quad (8.9)$$

Комплексонометриялық титрлеу қисығы рМ мәні мен қосылған титранттың көлемінің арасындағы байланысты көрсетеді. Эквивалентті нүктеге дейін металл иондарының концентрациясы реакцияласпай қалған металл иондарына сәйкес болады, сондықтан:

$$[M] = (C_M h V_M - C_Y h V_Y) / (V_M + V_Y) \quad (8.10)$$

Эквиваленттік нүктеде бар металл иондары комплекстік қосылысқа МУ айналады, сондықтан олардың концентрациясы (8.8) теңдіктегі тепе-теңдікпен анықталады $[M] = [Y]$

$$(8.9) \quad \text{теңдіктен} \quad \beta_{MY} = [MY]/[M]^2, \quad [M]^2 = [MY]/\beta_{MY},$$

$$[M] = \sqrt{[MY]/\beta_{MY}}, \quad \lg[M] = \frac{1}{2} (\lg[MY] - \lg \beta_{MY}), \quad \text{не} \quad pM = \frac{1}{2} (pMY + \lg \beta_{MY}).$$

Эквивалентті нүктенен кейін рМ мәні тағы (8.9) теңдікпен есептелінеді:

$$[M] = [MY]/\beta_{MY} h [Y], \quad \text{не} \quad \text{логарифмдегеннен кейін}$$

$$\lg[M] = \lg[MY] - (\lg \beta_{MY} + \lg[Y]); \quad pM = pMY + \lg \beta_{MY} - pY \quad (8.11)$$

рУ мәні артық құйылған комплексонның концентрациясымен анықталады:

$$[Y] = (C_Y h V_Y - C_M h V_M) / (V_Y + V_M) \quad (8.12)$$

егер ерітіндіде басқа комплекс түзгіш болса (мысалы, буферлі қоспаның бір компоненті), не титрлеуді рН < 11 жағдайында жүргізсе, құрамында тұрақтылық константасы β_{MY} бар теңдіктерде β_{MY} -дің орнына шартты тұрақтылық константасын қою керек: $\beta_{MY}^1 = \beta_{MY} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_Y$

Мысал ретінде 50,00 мл 0,010 М Ca^{2+} ерітіндісін 0,010М Ca^{2+} ЭДТА (У) –мен титрлеу қисығын қорытып шығарайық,

ерітіндінің рН=10. 8.1 және 8.2 кестелерден рН=10 болғанда $\alpha_Y = 3,5 \cdot 10^{-1}$, ал $\beta_{CaY} = 3,9 \cdot 10^{10}$. Осыдан

$$\beta_{CaY}^1 = \beta_{CaY} \cdot \alpha_Y = 3,9 \cdot 10^{10} \cdot 3,5 \cdot 10^{-1} = 1,36 \cdot 10^{10}$$

1. Эквивалентті нүктеге дейін: 50,00 мл 0,010 М Ca^{2+} ерітіндісіне 45,00 мл 0,010М У қосса:

$$[Ca^{2+}] = (50,00 \cdot 0,01 - 45,00 \cdot 0,01) / 96,00 = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

2. Эквиволентті нүктеде тек CaY комплексі жүреді, сондықтан оның концентрациясы ерітіндінің сұйытылғанын еске алмаса (50,00 мл 0,010 М Ca^{2+} + 50,00 мл 0,010 М У \rightarrow 50,00 мл 0,010 М CaY) 0,010 М сәйкес, ал 100% сұйылатынын еске алса – $50,00 \cdot 0,010 / 100 = 0,005M$.

$$\beta_{CaY}^1 = [CaY] / [Ca^{2+}] \cdot [Y]; [Ca^{2+}] = C_Y$$

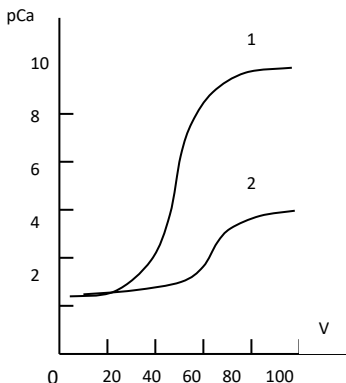
$$[Ca^{2+}] = \sqrt{[CaO] / \beta_{CaO}} = \sqrt{0,005 / 1,36 \cdot 10^{10}} = 6,06 \cdot 10^{-7}; \quad pCa = 6,22$$

3. Эквивалентті нүктеден кейін: 50,00 мл 0,010М Ca^{2+} ерітіндісіне 70,00 мл 0,010М У қосса 50,00 мл 0,010М CaY пайда болады да, 20,00 мл 0,010М У артық қалады. Ерітіндінің сұйытылғанын еске алсақ:

$$[Ca] = (50,00 \cdot 0,010) / 120 = 4,17 \cdot 10^{-3}$$

$$C_Y = (70,00 \cdot 0,010 - 50,00 \cdot 0,010) / 120 = 20 \cdot 0,010 / 120 = 1,67 \cdot 10^{-3} M.$$

$$\beta_{CaY}^1 = [CaY] / [Ca^{2+}] \cdot [Y]; [Ca^{2+}] = [CaY] / \beta_{CaY}^1 \cdot C_Y = 4,17 \cdot 10^{-3} / 1,36 \cdot 10^{10} \cdot 1,67 \cdot 10^{-3} = 1,84 \cdot 10^{-10}; \quad pCa = 9,74$$



8.2 – сурет. 50,00 мл 0,010М Ca^{2+} тұзының ерітіндісін 0,010М ЭДТА ерітіндісімен комплексонометриялық титрлеу қисығы. 1-рН=10; 2-рН=5.

Титрлеу қисығының эквивалентті бөлігінің биіктігі анықтайтын компонент пен титрант концентрациясына байланысты. Концентрация артқан сайын эквивалентті бөлігі де артады (8.2-сурет). Сонымен қатар эквивалентті бөліктің биіктігі тұрақтылық константасының мәніне де байланысты: тұрақтылық константасы артса эквивалентті бөліктің биіктігі артады. Егер титрлейтін ерітіндіде металл иондарымен әрекеттесетін басқа лиганд болса, не ерітіндінің $pH < 11$ болса, $\beta_{MY}^1 = \beta_{MY} * \alpha_M * \alpha_Y$; $\beta_{MY}^1 < \beta_{MY}$ болғандықтан, титрлеу қисығының эквивалентті бөлігі кішірейіп, кей жағдайда титрлеуге мүмкіншілік болмай қалады (8.2 -сурет, 2 -кисық).

8.3. Металлхромды индикаторлар

Металлхромды индикаторлар – металл иондарымен әртүрлі боялған комплекстер түзетін әлсіз протолиттік қасиеті бар органикалық бояғыштар. Бос индикаторлар мен олардың комплекстерінің түсі әртүрлі және бұл комплекстердің тұрақтылығы сәйкес комплексонаттардың тұрақтылығынан кем болуы керек. Сондықтан металл иондарын индикатордың қатысында комплексонмен титрлегенде алдымен бос металл иондары титрленеді $M+Y \rightleftharpoons MY$, олар түгел комплекстік қосылысқа айналғаннан кейін комплексонның келесі құйған мөлшері $\beta_{MInd} < \beta_{MY}$ болғандықтан «металл – индикатор» комплексімен әрекеттеседі: $MInd+Y \rightarrow MY+Ind$. Екінші реакция аяғына шейін жүргенде ерітінді бос индикатордың түсіне боялады. Алғашқыда ерітіндінің түсі «металл-индикатор» комплексінің түсіне сәйкес.

Металлхромды индикаторлардың комплексі тұрақтылық константалармен сипатталады. Зарядтарды еске алмаса:



Сонымен қатар, бұл комплекс индикатордың түсін өзгерту аралығы және нүктесімен сипатталады. Ерітіндінің түсі айқын өзгеруіне сәйкес индикатордың комплекстен бос күйіне ауысу нүктесі индикатордың комплексі мен иондарының концентрациясы теңескенде байқалады: $[MInd] = [Ind]$, бұл жағдайда (8.13) теңдіктен:

$$[M]_T = [MInd] / \beta_{MInd} h[Ind] = \frac{1}{\beta}$$

$$-lg[M]_T = pM_T = lg\beta_{MInd} \quad (8.14)$$

Олай болса индикатордың түсі ауысу нүктесінде (титрлеудің соңғы нүктесі) $pM_T = lg\beta_{MInd}$.

Индикатордың түсін ауыстыру аралығы оның екі түрінің концентрацияларының қатынасымен анықталады, ол қатынас $[MInd]/[Ind]$ 1/10 –нан 10/1 –ге дейін өзгереді:

$$\Delta pM = lg\beta \pm 1 \quad (8.15)$$

Комплексонометриялық титрлеуге индикаторларды таңдағанда олардың түсін өзгерту аралығы титрлеу қисығының эквивалентті бөліміне сәйкес болуы керек.

Металлхромды индикаторлар – көппротонды қышқылдар, мысалы:

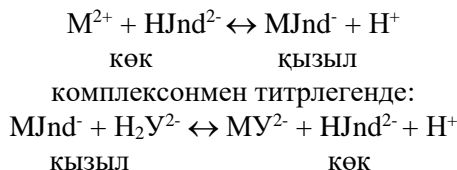
1) эриохром кара Т-үш негізді әлсіз қышқыл H_3Jnd

Судағы ерітіндіде $pH < 6$ сульфотопшанның протоны ионизацияланған, сондықтан индикатор қызыл түсті H_2Jnd^- түрінде жүреді.

$pH > 7$ болғанда индикатордың басым түрі көк түсті $HJnd^{2-}$ $H_2Jnd^- \leftrightarrow HJnd^{2-}$, ал $pH > 12$ – сары түсті ион Jnd^{3-} . $lgK(HJnd^{2-}) = 11,5$, $lgK(H_2Jnd^-) = 6,3$.

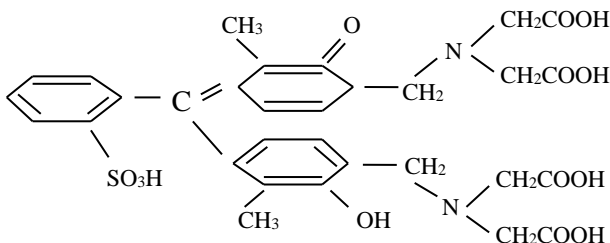
Индикатордың металл иондармен беретін комплексінің түсі қызыл, сондықтан эквивалентті нүктеде ерітіндінің түсі айқын өзгеруі үшін (қызыл→көк), титрлеуді әлсіз сілтілік ортада жүргізу керек (pH 7 мен 11 аралығы). Бұл индикаторды пайдаланып Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} иондарын

комплексометриялық әдіспен анықтауға болады. Титрлеуді аммиакты буферлі қоспа (рН 9-10) қатысында жүргізеді:



2) ксиленолды қызғылт-сары-алты протонды әлсіз қышқыл H_6Jnd ,

$\lg k(H_5Jnd) = 2,6$; $\lg k(H_4Jnd) = 3,2$; $\lg k(H_3Jnd) = 6,4$;
 $\lg k(H_2Jnd) = 10,4$; $\lg k(HJnd) = 12,3$.



Қышқыл және әлсіз қышқыл ортада Fe^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , т.б. иондарымен қызыл түсті комплекстік қосылыс түзеді. Бос күйіндегі түсі рН <6,4 сары, не рН >6,4 қызыл. Ксиленолды қызғылт-сары қатысында рН = 1,5-3,0 аралығында Bi^{3+} , Fe^{3+} иондарын, ал рН 5-7 аралығында Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} иондарын комплексонмен титрлеуге болады.

Индикаторлардың металл иондарымен түзетін комплекстерінің тұрақтылығы ортаның рН-на байланысты, сондықтан анализдегі есептеулерде 8.13-8.15 тендіктеріне α коэффициенттері кіретін шартты тұрақтылық константалардың мәнін пайдаланады. Титрлеудің соңғы нүктесі (рМ_т – т.с.н.) мен эквивалентті нүктесі (рМ_{эқв.н} – т.э.н.) сәйкес келмеуі нәтижесінде комплексометриялық титрлеуде индикаторлық қателер пайда болады. Комплексометриялық титрлеуде соңғы нүкте

эквивалентті нүктеге жетпей анықталады. Мұның себебі - титранттың титрлейтін ионның соңғы мөлшері байланысқан $MJnd$ комплексімен әрекеттесуінде:

$$\Delta pM = pM_T - pM_{эқв} = \lg\beta^I(MJnd) - 1/2(pM_U + \lg\beta^I(MU))$$

МУ комплкстері белгілі рН-та тұрақты болғандықтан эквивалентті нүктеде М иондары түгел МУ қосылыстарына ауысты деп есептеледі. Осыдан металл иондарының аналитикалық концентрациясы C_M пайда болған комплекстің концентрациясына тең деп алуға болады $C_M = [MU]$.

$$\Delta pM = \lg\beta^I(MJnd) - 1/2(p C_M + \lg\beta^I(MU))$$

Осыдан қатенің мәні аз болу үшін:

1) металл-индикатор комплексінің шартты тұрақтылық константасының мәні $\beta^I_{MJnd} > 1 \cdot 10^4$ болуы керек;

2) β_{MU} және β_{MJnd} тұрақтылық константаларының айырмашылығы бірнеше есе болу керек:

$$\beta^I_{MU} / \beta^I_{MJnd} \geq 10^2 \cdot [C_M] \cdot [C_Y]$$

8.4 Әдістің практикада қолданылуы

8.4.1 Судың жалпы кермектілігін анықтау

Судың кермектілігі уақытша (немесе жойылатын) және тұрақты болып екіге бөлінеді. Уақытша кермектілік суда еріп жүрген кальций мен магнийдің бикарбонатты тұздарымен анықталады. Суды қайнатқанда бұл тұздар бұзылып сәйкес карбонаттар түрінде тұнбаға түседі. Тұрақты кермектілік суда еріп жүрген кальций мен магний сульфаттарының нәтижесінде пайда болады. Кальций мен магний иондарының жалпы мөлшері судың жалпы кермектілігі болып есептеледі. Ca^{2+} мен Mg^{2+} қоспасын аммиакты буферлі ерітіндіден эрихром қара Т индикаторы қатысында ЭДТА-мен титрлеп анықтайды.

8.4.2 Кальций мен магнийді бірге жүргенде анықтау

Алдымен аммиакты буферлі ерітіндіде эрихром қара Т индикаторы қатысында кальций мен магнийдің жалпы мөлшерін

анықтайды. Содан соң үлгінің екінші бөлігінен сілтілік ортада ($pH > 11$) эрихром қара Т индикаторын пайдаланып кальцийдің мөлшерін табады. Бұл жағдайда магнийдің мөлшері екі анықтаудың айырымына сәйкес болады.

8.4.3 Алюминийді анықтау

Алюминийді кері титрлеу жолымен анықтайды. Ол үшін анализдейтін ерітіндіге комплексонның қажеттігінен артық мөлшері қосылып, артық алынған ЭДТА pH 4-5 аралығында мырыштың стандартты ерітіндісімен титрленеді. Индикатор ретінде ксиленолды қызғылт-сарыны алады.

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. Комплексонометриялық титрлеуде пайдаланылатын реакцияларға қандай шарттар қойылады?

2. Қандай лигандтар монодентатты және полидентатты деп аталады? Моно-, полидентатты лигандтарды пайдаланып титрлеуге мысал келтіріңдер.

3. Бейорганикалық реагенттердің комплексометриялық титрлеуде шектеулі пайдалануының себебі неде?

4. Қандай органикалық қосылыстар комплексондар деп аталады? Металл иондары мен комплексондар әрекеттескенде қандай комплекстік қосылыстар түзіледі?

5. ЭДТА-ның қасиетің сипаттаңыз.

6. Екі, үш, төрт зарядталған металл иондарымен түзілетін комплексонаттардың құрылымдық формулаларын келтіріңіз.

7. Комплексонометриялық анализдегі көп зарядталған ионардың эквиваленттік факторлары неге тең?

8. Комплексонометриялық титрлеу қисығын құру координаты қандай? Эквивалентті бөлімнің биіктігіне қандай факторлар әсер етеді?

9. Металлхромды индикаторларды пайдалану негізін сипаттандар.

10. $Ca^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrow CaY^{2-}$ реакциясына сәйкес тепе-теңдік константасының теңдігін жазыңдар. Ерітіндінің pH -ы Y^{4-} концентрациясына қалай әсер етеді? Осы әсерді ескеріп шартты константаның теңдігін жазыңдар.

11. Ерітіндінің pH 6,0; 8,0; 10,0 тең болғандағы MnY және SrY комплексонаттарының шартты тұрақтылық константаларын қорытып шығарыңдар.

12. Al^{3+} , Mg^{2+} иондарының шартты тұрақтылық константаларының (β^1_{MY}) pH -қа тәуелділігін көрсететін график құрыңдар (pH өзгеру аралығы 1-2).

13. Cd^{2+} иондарының ЭДТА-мен түзетін комплексінің шартты тұрақтылық константасын NH_3 -тің жалпы концентрациясы $0,050\text{M}$, ал pH $9,0$ және $11,0$ тең болғанда қорытып шығарындар.

14. Шартты тұрақтылық константасын пайдаланып $0,010\text{M}$ BaCl_2 ерітіндісін $0,010\text{M}$ ЭДТА ерітіндісімен титрлеудің қолайлы pH -ын анықтандар.

15. Шартты тұрақтылық константасын пайдаланып $0,020\text{M}$ ZnCl_2 ерітіндісін pH $9,0$ болғанда $0,020\text{M}$ ЭДТА ерітіндісімен титрлеуге қолайлы NH_3 концентрациясын есептендер

16. CdU комплексінің $0,100\text{M}$ KCN қатысындағы шартты тұрақтылық константасын есептендер. Ерітінді $\text{pH}=1,0$.

17. $50,00$ мл $0,010\text{M}$ SrCl_2 ерітіндісін $0,010\text{M}$ ЭДТА ерітіндісімен титрлеу қисығын қорытып шығарындар. Ерітінді $\text{pH}=11,0$.

18. Төмендегі ерітінділердің қоспасындағы pM мәнін анықтандар (pH 9): а) $50,00$ мл $0,050\text{M}$ MgCl_2 + $40,00$ мл $0,050\text{M}$ ЭДТА; б) $25,00$ мл $0,050\text{M}$ ZnSO_4 + $25,00$ мл $0,050\text{M}$ ЭДТА; в) $20,00$ мл $0,100\text{M}$ FeCl_3 + $25,00$ мл $0,100\text{M}$ ЭДТА; г) $25,00$ мл $0,100\text{M}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + $12,50$ мл $0,200\text{M}$ ЭДТА.

19. $25,00$ мл $0,040\text{M}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ерітіндісін $0,040\text{M}$ ЭДТА ерітіндісімен титрлеу қисығын қорытып шығарындар. Ерітіндінің pH 9 тең етіп сақтауға аммиакты буфер пайдаланылған, NH_3 концентрациясы $0,010\text{M}$.

20. Mg^{2+} қатысында Zn^{2+} иондарын ЭДТА-мен қандай pH -та титрлеу қажет?

21. Cu^{2+} , Pb^{2+} иондарын KCN қатысында, ал Ni^{2+} , Fe^{3+} иондарын KF қатысында жеке титрлеудің негізі неде?

22. $T(\text{ЭДТА}/\text{CaO}) = 1,080000$ мг/мл тең. Осы ерітіндінің а) эквивалентінің молярлы концентрациясын; б) $T(\text{ЭДТА}/\text{MgO})$; в) $T(\text{ЭДТА}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ мәндерін есептендер.

23. $3,0$ г ЭДТА 1 литрдей суда ерітілген. Оның $50,00$ мл титрлеуге $0,004\text{M}$ Mg^{2+} ерітіндісінің $32,20$ мл жұмсалды. Осы ерітіндінің эквивалентінің молярлы концентрациясын есептендер.

24. $50,00$ мл құрамында $\text{Fe}(\text{II})$ және $\text{Fe}(\text{III})$ иондары бар ерітіндіні титрлеуге pH $2,0$ -де $13,70$ мл, pH $6,0$ -да $29,60$ мл $0,012\text{M}$ ЭДТА жұмсалды. Темірдің әр ионының мөлшері неге тең?

25. $10,00$ мл $0,100\text{M}$ ЭДТА-мен әрекеттесуге құрамында $7,00\%$ бейтарап қоспасы бар $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -нің қанша грамы қажет?

26. $10,00$ мл ерітінді дайындауға қажет металл түріндегі мырыштың массасын есептеңіз. Осы ерітіндінің $15,00$ мл титрлеуге $20,00$ мл $0,200\text{M}$ ЭДТА жұмсалуы керек.

27. $250,0$ мл ерітіндідегі сынаптың массасын анықтау үшін осы ерітіндінің $50,00$ мл-не $0,010\text{M}$ ЭДТА қосылды, артық қалған ЭДТА-ны титрлеуге $10,50$ мл $0,010\text{M}$ MgSO_4 жұмсалды. Сынаптың массасын табындар.

28. 20,00 мл висмуттың ерітіндісін титрлеуге 17,25 мл 0,070 М ЭДТА жұмсалды. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ерітіндісінің концентрациясын (г/л) табындар.

29. Магний хлоридінің стандартты ерітіндісі 250,0 мл өлшем қолбасында 0,1065 г таза магний тотығын тұз қышқылында еріту арқылы дайындалды. Осы ерітіндінің 20,00 мл титрлеуге 19,70 мл ЭДТА жұмсалды. ЭДТА-ның концентрациясын (моль/л) есептеңдер.

30. 2,8850 г қорғасын құймасы 250,0 мл өлшем қолбасында ерітілді. Осы ерітіндінің 25,00 мл титрлеуге 12,30 мл 0,100 М ЭДТА жұмсалды. Құймадағы қорғасының массалық үлесін (%) табындар.

31. 0,7634 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ тұзының 250,0 мл ерітіндісі дайындалды. Осы ерітіндінің 25,00 мл-не 50,00 мл 0,010 М ЭДТА құйылды. Артық қалған ЭДТА-ны титрлеуге 23,83 мл 0,012 М ZnSO_4 жұмсалды. Үлгідегі $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ массалық үлесі қандай?

32. 1,000 г құрамында CaCO_3 мен MgCO_3 бар үлгіден 100,00 мл ерітінді дайындалды. Осы ерітіндінің 20,00 мл рН 9,0 титрлеуге 19,25 мл, ал екінші 20,00 мл ерітіндіні рН 13 титрлеуге 6,25 мл 0,500 М ЭДТА жұмсалды. Осы қоспадағы CaCO_3 мен MgCO_3 массалық үлесін (%) есептеңдер.

Тест тапсырмалары

1. Комплексон III дегеніміз бұл:
 - 1) этилендиаминтетра сірке қышқылы;
 - 2) этилендиаминтетра сірке қышқылының натрийлі тұзы;
 - 3) этилендиаминтетра сірке қышқылының кальцийлі тұзы;
 - 4) нитрилүшсірке қышқылы;
 - 5) нитрилүшсірке қышқылының натрийлі тұзы.
2. Комплексонометриялық титрлеу неге негізделген?
 - 1) кейбір метал катиондарының комплексондармен тұрақты аз диссоциацияланатын, суда жақсы еритін комплексті тұздар түзу реакциясына;
 - 2) метал иондарының суда ерігіш комплекстүзгіштермен реакциясына;
 - 3) метал иондарының комплексондармен тұрақтылығы нашар комплексті қосылыстар түзу реакциясына;
 - 4) метал иондарының комплексондармен тұрақтылығы нашар және нашар еритін комплексті қосылыстар түзу реакциясына;
 - 5) метал катиондарының комплекстүзгіштермен тұрақсыз және суда ерімейтін комплексті тұздар түзу реакциясына.
3. ЭДТА көптеген метал иондарымен:
 - 1) суда еритін, берік, ішкікомплексті тұздар түзеді;
 - 2) суда ерімейтін ішкікомплексті тұздар түзеді;
 - 3) суда ерімейтін және берік емес ішкікомплексті тұздар түзеді;
 - 4) тұрақсыз ішкікомплексті тұздар түзеді;

- 5) тұрақты комплексті тұздар түзеді.
4. ЭДТА металл иондарымен құрамы белгілі тұрақты комплекстер түзеді, ондағы металл мен лигандтың бір-біріне стехиометриялық қатынасы:
1) (1 : 1); 2) (1 : 2); 3) (1 : 4); 4) (2 : 1); 5) (4 : 1).
5. Метал иондарын ЭДТА-мен комплексонометриялық титрлеуде рН қандай роль атқарады?
1) үлкен роль атқарады, өйткені метал иондары ЭДТА ерітіндісімен әрекеттескенде H^+ иондары ығыстырылып шығарылады;
2) ешқандай роль атқармайды, себебі ерітінді рН титрлеуге әсер етпейді;
3) ерітінді рН белгілі бір интервалда ғана әсер етеді;
4) ЭДТА-мен тек қышқыл ерітінділерде ғана титрлеуге болады;
5) ЭДТА-мен титрлеуді "металл-ЭДТА" комплексінің тұрақтылық константасы тәуелді рН мәніне сәйкес буферлі ерітінділерден жүргізеді.
6. Комплексонаттарда рН-мәнінің өсуіне қарай металдың комплекске байланысуы қандай сипатта болады?
1) күшейеді;
2) кемиді;
3) рН-мәні оған әсер етпейді;
4) дұрыс жауап келтірілмеген;
5) комплекс бұзылады.
7. Комплексонометриялық титрлеу қисығының секірмелі ауытқу ауданы комплексті қосылыстың тұрақтылық константасының мәніне қалай байланысты?
1) комплекстің тұрақтылық константасының мәні кеміген сайын, секірмелі ауытқу ауданы да кіші болады;
2) комплекстің тұрақтылық константасының мәні кеміген сайын, секірмелі ауытқу ауданы үлкен болады;
3) секірмелі ауытқу ауданы комплекстің тұрақтылық константасының мәніне тәуелді емес;
4) секірмелі ауытқу ауданы комплекстің тұрақтылық константасының мәніне байланысты аз ғана өзгереді;
5) секірмелі ауытқу ауданы комплекстің тұрақтылық константасының мәніне белгілі бір жағдайларда ғана тәуелді болады.
8. Комплексонометриялық анализде титрленетін көпзарядты катиондардың эквиваленттік факторлары неге тең?
1) 1; 2) 1/2; 3) 1/4; 4) 1/3; 5) 2.
9. $Ca^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrow CaY^{2-}$ реакциясы бойынша түзілетін комплекстің тұрақтылық константасының теңдеуін көрсетіңіз:

$$1) \beta = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] \cdot [Y^{4-}]}; \quad 2) \beta = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]}; \quad 3) \beta = \frac{[CaY^{2-}]^2}{[Ca^{2+}] \cdot [Y^{4-}]}$$

$$4) \beta = \frac{[CaY]}{[Ca^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} ; \quad 5) \beta = \frac{[CaY]}{[Ca] \cdot [Y]} .$$

10. Me^{3+} ионы комплексонатының формуласын көрсетіңіз:
 1) $[MeY]$; 2) $[MeY]^-$; 3) $[Me_2Y]^{2+}$; 4) $[MeY_2]$; 5) $[Me_3Y_2]^+$.
11. Комплексонометрияда қолданылатын реакцияларға қойылатын негізгі талаптар қандай? Толық жауапты көрсетіңіз.
- 1) реакция сандық жағынан толық, үлкен жылдамдықпен және бөгде реакциялардың қатысуынсыз жүруі керек;
 - 2) реакция үлкен жылдамдықпен, бөгде реакциялардың қатысуынсыз жүруі керек және реакцияның аяқталғанын анықтау мүмкіншілігі болуы керек;
 - 3) реакция сандық жағынан толық, баяу жүруі керек және реакцияның аяқталғанын анықтау мүмкіншілігі болуы керек;
 - 4) реакция үлкен жылдамдықпен, сандық жағынан толық, бөгде реакциялардың қатысуынсыз жүруі керек және реакцияның аяқталғанын анықтау мүмкіндігі болуы керек;
 - 5) реакция баяу, сандық жағынан толық, бөгде реакциялардың қатысуынсыз жүруі керек және реакцияның аяқталғанын анықтау мүмкіншілігі болуы керек.
12. Комплексонның металл иондарымен әрекеттесуінің қандай ерекшелігі оның аналитикалық химияда кең қолданылуына түрткі болды?
- 1) комплексондардың полидентанттылығы;
 - 2) металл комплексонаттарының жоғары тұрақтылығы және қарапайым стехиометриясы ($Me:Y = 1:1$);
 - 3) металл комплексонаттарының әртүрлі жылдамдықпен түзілуі;
 - 4) комплексонаттардың әртүрлі және ерекше боялуы;
 - 5) реагенттердің оңай табылу мүмкіндігі.
13. Комплексонометриялық титрлеу қисығы қандай координаттарда салынады?
- 1) $pMe - pH$; 2) $pMe - V_{ЭДТА}$, мл; 3) $lg \beta - pH$;
 - 4) $lg \beta - V_{ЭДТА}$, мл; 5) $lg \beta - pMe$
14. Төменде келтірілген формулалардың қайсысы металды ЭДТА ерітіндісімен титрлеуде оның эквивалентті нүктеден кейінгі тепе-теңдік концентрациясын есептеуде қолданылады?
- 1) $[Me] = \sqrt{\frac{C_{Me}}{\beta_{MeY}^0}}$; 2) $[Me] = \frac{C_{Me}}{\beta_{MeY}^0 \cdot C_Y}$; 3) $[Me] = \frac{\beta_{MeY}^0 \cdot C_Y}{C_{Me}}$;
 - 4) $[Me] = \sqrt{\frac{C_{Me}}{\beta_{MeY}^0 \cdot C_Y}}$; 5) $[Me] = -lg C_{Me}$.
15. Комплексонометриялық титрлеудің эквиваленттік нүктесінде металдың тепе-теңдік концентрациясы β_{MeY} шамасына байланысты қалай өзгереді?

- 1) β_{MeY} шамасы артқан сайын өседі;
 - 2) β_{MeY} шамасы артқан сайын кемиді;
 - 3) β_{MeY} шамасына тәуелді емес;
 - 4) β_{MeY} шамасы төмендеген сайын кемиді;
 - 5) дұрыс жауап келтірілмеген.
16. "Хелаттар" дегеніміз не?
- 1) донорлы-акцепторлы байланысы бар метал-лиганд комплекстері;
 - 2) орталық атомы циклды құрылымға кіретін комплекстер;
 - 3) түзілгенде H_3O^+ иондары бөлініп шығатын комплекстер;
 - 4) органикалық реагенттермен түзілетін қосылыстар;
 - 5) дұрыс жауабы жоқ.
17. Ca^{2+} , Al^{3+} және Cr^{3+} иондарының ЭДТА-мен түзетін комплекстерінің стехиометриясы қандай?
- 1) Ca – 1:2, Al – 1:3, Cr – 1:3;
 - 2) Ca – 1:2, Al – 1:1, Cr – 1:3;
 - 3) Ca – 1:1, Al – 1:1, Cr – 1:1;
 - 4) Ca – 1:1, Al – 1:3, Cr – 1:2;
 - 5) Ca – 1:6; Al – 1:6; Cr – 1:6.
18. Төменде көрсетілген формулалардың қайсысы металды ЭДТА ерітіндісімен титрлеуде оның эквивалентті нүктедегі тепе-теңдік концентрациясын есептеу үшін қолданылады?
- 1) $[Me] = \sqrt{\frac{C_{Me}}{\beta_{MeY}^{III}}}$;
 - 2) $[Me] = \frac{C_{Me}}{\beta_{MeY}^{III} \cdot C_Y}$;
 - 3) $[Me] = -\lg C_{Me}$;
 - 4) $[Me] = \sqrt{\frac{C_{Me}}{\beta_{MeY}^{III} \cdot C_Y}}$;
 - 5) $[Me] = \frac{\beta_{MeY}^{III} \cdot C_Y}{C_{Me}}$.
19. Төменде келтірілген факторлардың қайсысы комплексонометриялық титрлеу қисығының күрт өзгертін (эквивалентті) бөлігіне әсер етеді?
- 1) металл комплексонатының тұрақтылық константасы;
 - 2) металл катионының бастапқы концентрациясы;
 - 3) рН және ЭДТА-мен реакцияға түсе алатын басқа металдардың болуы;
 - 4) температура және титрленетін металл ионы үшін лиганд бола алатын бөгде заттардың болуы;
 - 5) барлық көрсетілген факторлар.
20. Металдарды комплексонометриялық титрлеуде индикатор ретінде қандай заттар пайдаланылады?
- 1) $\lg \beta_{MeInd} > \lg \beta_{MeY}$ болатын және металл ионымен боялған комплексті қосылыстар түзетін индикаторлар;
 - 2) бояуы ерітіндінің рН-на байланысты өзгертін индикаторлар;
 - 3) $\lg \beta_{MeInd} < \lg \beta_{MeY}$ болатын, металл ионымен боялған комплексті қосылыстар түзетін және қышқылды-негіздік қасиет көрсететін индикаторлар;

- 4) металл ионымен боялған комплексті қосылыстар түзетін барлық индикаторлар;
- 5) дұрыс жауап келтірілмеген.

9 – ТАРАУ

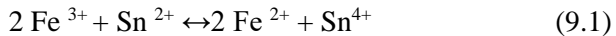
ТОТЫҒУ – ТОТЫҚСЫЗДАНУ РЕАКЦИЯЛАРЫ

9.1. Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігі

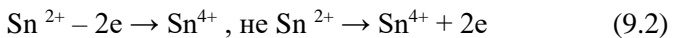
Эрекеттесетін заттардың біреуінен екіншісіне электрондардың ауысуы нәтижесінде тотығу дәрежелері өзгеріп жүретін реакцияларды тотығу – тотықсыздану, не редокс реакциялар дейді. Электрондарды қосып алатын бөлшектер тотықтырғыштар деп аталады, өздері тотықсызданады. Электрондарды беріп жіберетін бөлшектер тотықсыздандырғыштар деп аталады, өздері тотығады.

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

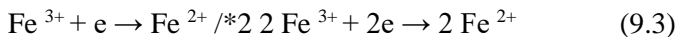
Тотығу – тотықсыздану реакциясын жартылай тотығу және жартылай тотықсыздану реакцияларына бөлуге болады. Мысалы:



Бұл реакцияның жартылай тотығу реакциясы



жартылай тотықсыздану реакциясы

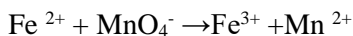


Жартылай реакцияға кіретін заттар тотығу – тотықсыздану жұбын түзеді ($\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Бұл жұптың бір

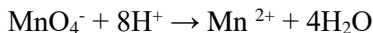
компоненті тотыққан түрі (Sn^{4+} , Fe^{3+}), екінші компоненті тотықсызданған түрі (Sn^{2+} , Fe^{2+}) болып табылады.

Тотығу және тотықсыздану реакциялары қатар жүреді, Sn^{2+} жоғалтқан электрондарды Fe^{3+} қосып алады.

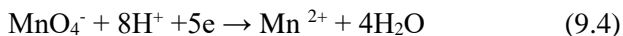
Егер реакцияға құрамында оттегі бар күрделі бөлшектер қатысса атомдардың санын теңестіру үшін жартылай реакцияға сутегі иондары, гидроксил иондары не судың молекулалары кіруі мүмкін. Мысалы,



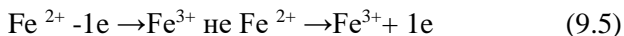
Тотықтырғыш MnO_4^- реакцияның нәтижесінде оның тотықсызданған түрі Mn^{2+} -ке айналады. $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Теңдіктің екі жағындағы атомдардың санын теңестіру үшін жартылай реакцияның оң жағына төрт су молекуласы жазылады, осыған байланысты теңдіктің сол жағына сегіз сутегі иондары жазылады:



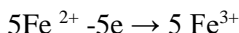
Осы жүйенің тотығу – тотықсыздану жұбы MnO_4^- , $8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$. Зарядтардың санын теңестіру үшін тепе теңдіктің сол жағына бес электрон қосылады:



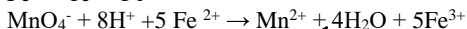
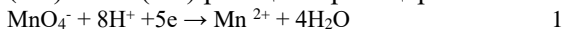
Екінші жартылай реакция



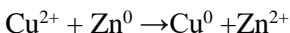
Қосып алатын электрондар мен берілетін электрондардың санын теңестіру үшін (9.5) реакция беске көбейтіледі:



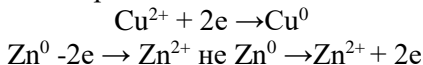
(9.4) және (9.5) реакцияларын қорытып жазғанда:



Тотығу – тотықсыздану жұбына бейтарап атомдар да кіруі мүмкін. Мысалы:



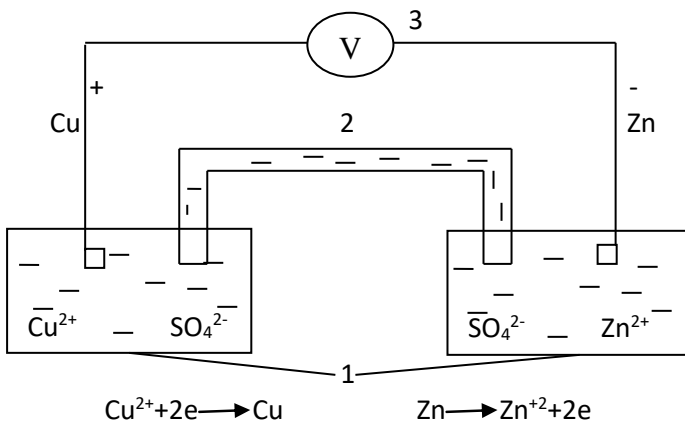
Жартылай реакциялар



Тотығу-тотықсыздану жұптары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$.

Тотығу-тотықсыздану жартылай реакцияларының бір ерекшелігі- электрондардың ауысуы және жалпы тотығу-тотықсыздану реакциялары тотықтырғыш пен тотықсыздандырғышты бір бірінен бөлгенде де жүреді, тек электрондар ауысатын өткізгіш және екі жүйенің арасында иондар ауысатын мүмкіншілік болу керек. Ол үшін екі ерітіндіні тұзды көпіршемен жалғастырады. Тұзды көпірше – электролитпен толтырылған иілген шыны түтікше.

9.1-суретте көрсетілген екі жартылай тотығу-тотықсыздану жұбынан тұратын жүйені гальваникалық элемент деп атайды. Гальваникалық элементте химиялық энергия электр энергиясына айналады. Бұл гальваникалық элементті сызба түрінде былай жазуға болады (+) $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} // \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ (-).



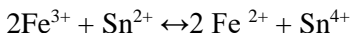
9.1 – сурет. Гальваникалық элемент.

1-жартылай элементтер. 2-түзды көпірше. 3-вольтметр.

Сызбада екі жартылай элемент бір бірімен екі тік сызықпен бөлінген, жартылай элементтің тотыққан және тотықсызданған түрі бір тік сызықпен бөлінген. Вольтметр гальваникалық элементтің электр қозғағыш күшін (ЭҚК) көрсетеді. ЭҚК = (E₁ - E₂), E₁- тотықтырғыш потенциалы, E₂- тотықсыздандырғыштың потенциалы. 9.1-суретте келтірілген гальваникалық элементте электрод ролін тотығу-тотықсыздану жұбының (Cu²⁺/ Cu⁰ , Zn²⁺/ Zn⁰) біреуі атқарады: Cu және Zn. Егер электрод ретінде инертті металл платина пластинасын алса, электрондар ауысуы осы металдың бетінде жүреді:



Sn²⁺ иондарының тотығуы нәтижесінде бөлінген электрондар платина пластинкасының бетінен өткізгіш арқылы екінші платина электродына ауысады да, оның беткі қабатында Fe³⁺ иондары тотықсызданады. Бағытталған тотығу-тотықсыздану реакциясы, яғни электрондардың ауысуы тепе-теңдік орнағанша жүреді:



Жалпы реакцияның теңдігі және тепе-теңдік жағдайы процестің қай жолмен жүргеніне байланысты емес.

Әр қосылыстың тотығу не тотықсыздану қабілеттігі бірдей емес. Олардың тотығу, тотықсыздану қабілеттігін көрсететін шама – вольтпен өлшенетін тотығу-тотықсыздану потенциалы (электродты потенциал). Жеке жартылай реакцияның потенциалын анықтайтын әдіс жоқ, себебі бар өлшеуіш құрылғылар тек потенциалдар айырымын анықтайды. Сондықтан екі электродтың, яғни екі жартылай реакциялардың потенциалдар айырымы өлшенеді. Ол үшін жеке жартылай реакцияның не жартылай элементтің потенциалын екінші стандартты электродпен салыстырып анықтайды. Сөйтіп әртүрлі тотығу-тотықсыздану жүйелерінің тотығу, тотықсыздану қабілеттілігінің салыстырмалы сипаттамасы алынады.

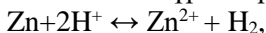
Негізгі салыстырмалы электрод ретінде стандартты сутек электродын пайдаланады. Бұл газ түріндегі сутегін жақсы адсорбциялайтын, ұсақ дисперстенген платинамен қапталған платина пластинкасы. 1 атм қысымда газ түріндегі сутегімен қаныққан электрод сутегі иондарының белсенділігі (активтігі) бірге тең ерітіндіге батырылады. Сутегі стандартты электродының потенциалы 0,000 В деп алынады. Платина электрохимиялық реакцияға қатыспайды, тек электрондарды тасымалдауға қатысады. Сутегі электродының жартылай реакциясы $H_2(\text{газ}) \leftrightarrow 2H^+ + 2e$, тотығу-тотықсыздану жұбы $2H^+/H_2$. Екінші жартылай электродтың табиғатына байланысты сутегі электроды не катод, не анод рөлін атқарады. Анод болса, электродта жүретін реакция $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e$, катод болса $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$, яғни $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e$ қайтымды реакция.

Мысалы:

(-) Zn / ZnSO₄ (1M) // H₂SO₄ (1M), H₂(газ) / Pt (+)

анод катод

Өз бетімен жүретін реакция



мырыш анод рөлін атқарады, яғни гальваникалық элементтің теріс полюсі Zn – $2e \leftrightarrow Zn^{2+}$ (анодты реакция). Электрондар сыртқы өткізгішпен мырыштан гальваникалық элементтің оң полюсіне (стандартты сутек электродына) бағытталады: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (катодты реакция). Сондықтан мырыш электродының потенциалының таңбасы (ЭҚК= $E(2H^+/H_2) - E(Zn/Zn^{2+}) = (0,00 - E_{Zn/Zn^{2+}})$) теріс

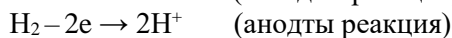
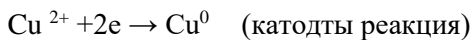
$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ В.}$$

(-) Pt/H₂ (газ) , H₂SO₄ (1M) // CuSO₄ (1M) / Cu (+)

анод

катод

Келтірілген гальваникалық элементтегі жартылай реакциялар

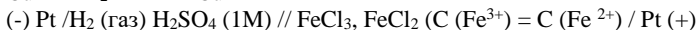
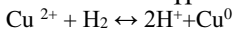


Мыс электродының потенциалы оң мән, себебі ол гальваникалық элементтің катоды. Электрондар сыртқы өткізгішпен сүтегінен мысқа бағытталған

$$(ЭҚК = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) - E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) - 0,00);$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,34\text{В}.$$

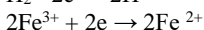
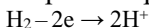
Өз бетімен жүретін реакция



анод

катод

Жартылай реакциялар



$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77\text{В}$. Өз бетімен жүретін реакция:



Тотығу – тотықсыздану жұбының потенциалы тек осы жұпқа кіретін тотықтырғыштың және тотықсыздандырғыштың табиғатына ғана тәуелді емес, олардың концентрациясына да тәуелді. Тепе – теңдік потенциалдарының заттардың табиғатына (E° арқылы есепке алынады), олардың концентрациясына және температураға тәуелділігі Нернст теңдігімен өрнектеледі:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (9.6)$$

E – тотығу – тотықсыздану жұбының реалды (тепе – теңдік) потенциалы, В;

E° – стандартты тотығу – тотықсыздану потенциалы, В.

R – әмбебап газды тұрақтылық, 8,314 Дж/К · моль тең;

F – Фарадей саны, 96500 Кл тең;

n – тотығу-тотықсыздану жартылай реакциясына қатысатын электрондар саны;

α_{ox} , α_{red} – заттың тотыққан және тотықсызданған түрлерінің активтік концентрациялары.

Тотығу – тотықсыздану реакциясына қатысатын бар компоненттердің активтігі бірге тең болғандағы жартылай реакцияның тотығу-тотықсыздану потенциалы стандартты потенциал деп аталады:

$$\ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = 0, \quad E = E^0 \quad (9.7)$$

Кейбір тотығу-тотықсыздану жүйелерінің стандартты потенциалдары 4.1 кестесінде келтірілген. Тұрақты F пен R-дің сандық мәндерін қойып, натуралды логарифмді ондық логарифмге ауыстырса ($\ln=2,3 \lg$), онда 25 °C-та (9.6) теңдігі былай жазылады:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (9.8)$$

Егер тотықтырғыш – тотықсыздандырғыш жұбының біреуі қатты не газ түрінде жүрсе, Нернст теңдігіне тек сұйық фазада (ерітіндіде) жүрген түрінің активтігі кіреді. Мысалы Zn^{2+}/Zn^0 , $2H^+/H_2$ жұптары үшін:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Zn^{2+}}; \quad E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a^2_{H^+};$$

Сұйытылған ерітінділерде активтікті тепе-теңдік концентрациясымен ауыстыруға болады:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}.$$

9.1 – кесте.

Кейбір тотығу – тотықсыздану жүйелерінің стандартты потенциалдары

Тотығу – тотықсыздану жұбы	Жартылай реакция	E°, В.
Na ⁺ /Na	Na – ē = Na ⁺	-2,71
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2 ē = Mg	-2,37
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1,66
Тотығу – тотықсыздану жұбы	Жартылай реакция	E°, В.
Cr ²⁺ / Cr	Cr ²⁺ + 2 ē = Cr	-0,86
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2 ē = Zn	-0,76

Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ = Fe	-0,44
Cr ³⁺ /Cr ²⁺ ; Pt	Cr ³⁺ + e ⁻ = Cr ²⁺	-0,41
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ = Cd	-0,40
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻ = Ni	-0,25
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ = Pb	-0,12
2H ⁺ /H ₂ ; Pt	2H ⁺ + 2 e ⁻ = H ₂	-0,00
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺ ; Pt	Sn ⁴⁺ + 2 e ⁻ = Sn ²⁺	+0,15
Cu ²⁺ /Cu ⁺ ; Pt	Cu ²⁺ + e ⁻ = Cu ⁺	+0,15
S ₄ O ₆ ²⁻ /2S ₂ O ₃ ²⁻ ; Pt	S ₄ O ₆ ²⁻ + 2 e ⁻ = 2S ₂ O ₃ ²⁻	+0,15
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ = Cu	+0,34
Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ ; Pt	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻ = Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0,36 +0,52
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	+0,53
J ₂ /2J ⁻ ; Pt	J ₂ + 2 e ⁻ = 2J ⁻	+0,58
AsO ₄ ³⁻ /AsO ₃ ³⁻ ; Pt	AsO ₄ ³⁻ + 2H ⁺ + 2 e ⁻ = AsO ₃ ³⁻ + H ₂ O	+0,77 +0,789
Fe ³⁺ /Fe ²⁺ ; Pt	Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	+0,799
Hg ²⁺ /2Hg	Hg ²⁺ + 2 e ⁻ = 2Hg	+0,835
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0,92
NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻ ; Pt	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + NO ₂ ⁻ + H ₂ O	+1,06
2Hg ²⁺ /Hg ₂ ²⁺ ; Pt	2Hg ²⁺ + 2 e ⁻ = Hg ₂ ²⁺	+1,33
Br ₂ /2Br ⁻ ; Pt	Br ₂ + 2 e ⁻ = 2Br ⁻	+1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /2Cr ³⁺ ; Pt	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6 e ⁻ = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,42 +1,51
Cl ₂ /2Cl ⁻ ; Pt	Cl ₂ + 2 e ⁻ = 2Cl ⁻	+1,61
BrO ₃ ⁻ /Br ⁻ ; Pt	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6 e ⁻ = Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,69 +1,77
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺ ; Pt	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5 e ⁻ = Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,69 +1,77
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ ; Pt	Ce ⁴⁺ + e ⁻ = Ce ³⁺	+1,69
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂ ; Pt	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3 e ⁻ = MnO ₂ + 2H ₂ O	+1,69 +1,77
H ₂ O ₂ /H ₂ O; Pt	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2 e ⁻ = 2H ₂ O	+1,77

9.2. Тотығу – тотықсыздану реакцияларының бағытын анықтау

Тотығу – тотықсыздану реакцияларының бағытын стандартты тотығу – тотықсыздану потенциалдарын салыстырып анықтайды. Реакцияның қаншалықты толық жүргенін білу үшін тотығу – тотықсыздану реакциясының тепе – теңдік константасын табу қажет. Мысалы, $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ реакциясының тепе теңдік константасы:

$$K_T = \frac{a_{Sn^{4+}} \cdot a_{Fe^{2+}}^2}{a_{Sn^{2+}} \cdot a_{Fe^{3+}}^2}$$

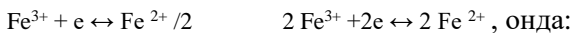
Жүйеде тепе – теңдік орнағанда реакцияға қатысатын тотығу – тотықсыздану жұптарының потенциалдары теңеседі:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,0591 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}};$$

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}}$$

Еске алатын бір жағдай, жартылай реакцияның теңдігінде жалпы реакцияға қатысатын заттардың моль мөлшерін жазу керек:



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}^2}{a_{Fe^{2+}}}, \text{ осыдан:}$$

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}^2}{a_{Fe^{2+}}} = E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}}$$

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{a_{Fe^{2+}}^2 \cdot a_{Sn^{4+}}}{a_{Fe^{3+}}^2 \cdot a_{Sn^{2+}}} \right) = \frac{0,059}{2} \lg K_T$$

$$\lg K_T = \frac{2(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}})}{0,059} = \frac{2(0,77 - 0,15)}{0,059} = 21; \quad K_T = 10^{21}$$

Жалпы түрінде

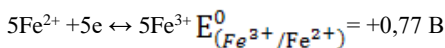
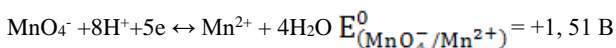
$$K_T = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} = 10^{n(E_{ox}^0 - E_{red}^0)/0,059}$$

Тағы бір мысал:

$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ реакцияның тепе – теңдік константасының мәнін табу:

$$K_T = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{H}^+}^8}$$

Жартылай реакциялар мен оларға сәйкес стандартты потенциалдар:



$$\begin{aligned} E^0_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} &= \\ = E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}} & \\ E^0_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} - E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} &= \\ = \frac{0,059}{5} \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5 \cdot a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8} \right) = \frac{0,059}{5} \lg K_T & \\ K_T = 10^{\frac{5(E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})}{0,059}} = 10^{\frac{5(1,51 - 0,77)}{0,059}} = 10^{62} & \end{aligned}$$

Аяғына дейін жүретін реакцияның тепе теңдік константасы 10^8 тең, не одан көп болу керек, яғни:

$$10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \geq 10^8$$

Бұл шарт $n=1$ үшін $(E_1^0 - E_2^0) \approx 0,4\text{В}$, $n=2$ үшін $(E_1^0 - E_2^0) \approx 0,2\text{В}$ болғанда сақталады.

Сонымен, тотығу – тотықсыздану реакцияларының бағыты және олардың аяғына дейін жүру-жүрмеуі реакцияға қатысатын жүйелердің тотығу-тотықсыздану потенциалдарының айырымымен анықталады. Потенциалдардың айырымы неғұрлым көп болса, соғұрлым реакция аяғына дейін толық жүреді.

9.3. Тотығу – тотықсыздану потенциалына әртүрлі факторлардың әсері

9.3.1.Ерітіндінің иондық күшінің әсері

Ерітіндінің иондық күшінің өзгеруі иондардың активтік коэффициенттерін өзгертеді. Әдетте заттың тотыққан түрінің заряды тотықсызданған түрінің зарядынан басқаша болатындықтан олардың активтік коэффициенттері әртүрлі дәрежеде өзгереді. Ерітіндінің иондық күшінің әсерін реалды стандартты потенциалды пайдаланып ескеру ыңғайлы. Мысалы,

$$\begin{aligned} \dot{A}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} &= \dot{A}^0 + 0,0591\text{г} \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = \dot{A}^0 + 0,0591\text{г} \frac{f_{Fe^{3+}} \cdot [Fe^{3+}]}{f_{Fe^{2+}} \cdot [Fe^{2+}]} = \\ &= E^0 + 0,0591\text{г} \frac{f_{Fe^{3+}}}{f_{Fe^{2+}}} + 0,0591\text{г} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^{01} + 0,0591\text{г} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \end{aligned}$$

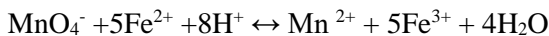
E^{01} – реалды жағдайдағы активтік коэффициенттерді еске алатын стандартты потенциал:

$$\dot{A}^{01} = \dot{A}^0 + 0,0591\text{г} \frac{f_{Fe^{3+}}}{f_{Fe^{2+}}}; \text{ Жалпы түрде: } \dot{A}^{01} = \dot{A}^0 + \frac{0,059}{n} \text{г} \frac{f_{ox}^n}{f_{red}^n}$$

Ерітіндінің иондық күші (J) тұрақты болғанда E^{01} мәні де тұрақты болады.

9.3.2. Ерітінді рН-ның әсері

Көптеген судағы ерітіндіде жүретін тотығу-тотықсыздану реакцияларына сутегі (гидроксоний) иондары қатысады. Бұл жүйелердің потенциалы ерітіндінің рН-на тәуелді. Мысалы:



$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = \\ &= E^0 + \frac{0,059}{5} \lg a_{\text{H}^+}^8 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = \\ &= E^0 - \frac{0,059}{5} 8 \cdot \text{pH} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}}; \end{aligned}$$

Мына екі жүйенің стандартты потенциалын салыстырғанда өзара реакция жүрмеу керек:

$$E^0(\text{AsO}_4^{3-}, 2\text{H}^+ / \text{AsO}_3^{3-}) = 0,58\text{B}; \quad E^0_{\text{J}_2/2\text{J}^-} = 0,53\text{B}$$

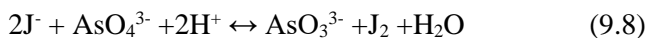
Бірақ бірінші жүйенің $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ потенциалы ерітіндінің pH-на тәуелді болғандықтан

$$E_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}} = E^0 - 0,059 \text{pH} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{AsO}_4^{3-}}}{a_{\text{AsO}_3^{3-}}}$$

екі молярлы тұз қышқылы (pH=-0,3) ортасында:

$$E^{01} = 0,58 - 0,059(-0,3) = 0,76\text{B}, \quad E^{01}_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}} > E^0_{\text{J}_2/2\text{J}^-}$$

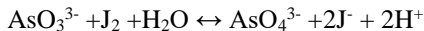
Сондықтан мынадай реакция жүреді:



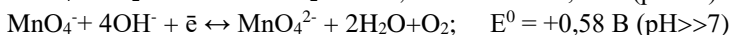
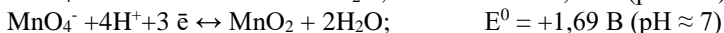
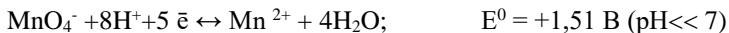
Ал бикарбонатты ортада (pH=9):

$$E^{01}_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}} = 0,58 - 0,059 \cdot 9 = 0,05\text{B},$$

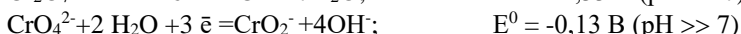
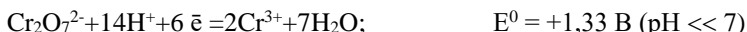
керісінше $E^{01}_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}} < E^0_{\text{J}_2/2\text{J}^-}$, яғни бос күйіндегі иод тотықтырғыш, қасиет көрсетіп, (9.8) реакция кері бағытта жүреді:



Ерітіндінің рН ның өзгеруі жүйенің потенциалын өзгертіп қана қоймай, реакцияның нәтижесінде басқа заттар түзілуіне себеп болады. Мысалы, күшті қышқыл ортада MnO_4^- иондары Mn^{2+} иондарына дейін тотықсызданады, бейтарап не әлсіз сілтілік ортада тотықсыздану нәтижесінде MnO_2 пайда болады, сілтілік ортада MnO_4^{2-} иондары түзіледі:



не



Сонымен реакцияның ортасы тотығу-тотықсыздану реакциясының жүруіне өте үлкен әсер етеді. Ерітіндінің рН-ын қадағалап реакцияның жылдамдығын және бағытын да өзгертуге болады.

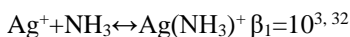
9.3.3. Комплексті қосылыс түзілуінің әсері

Тотығу-тотықсыздану потенциалына тотығу – тотықсыздану жұбына кіретін бір, не екі компоненттің бәсекелес комплекстүзу реакциясына қатысуы өте үлкен әсер етеді. Себебі жүйедегі комплекс түзетін компоненттің активтігі азаяды.

Мысалы, аммиакті ортада Ag^+/Ag жұбын қарастырайық. Жартылай тотығу – тотықсыздану реакциясы $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$, электродты потенциалдың теңдігі:

$$E = E^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0 + 0,059 \lg f_{\text{Ag}^+} + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$$

Күміс иондарының аммиакті ортада комплекс түзетінін еске алсақ:



$$C_{Ag^+} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = \\ = [Ag^+] + \beta_1 \cdot [Ag^+] \cdot [NH_3] + \beta_{1,2} \cdot [Ag^+] \cdot [NH_3]^2$$

$$C_{Ag^+} / [Ag^+] = 1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_{1,2} \cdot [NH_3]^2 = 1/\alpha_{Ag^+}$$

$$[Ag^+] = \alpha_{Ag^+} \cdot C_{Ag^+}; E = E^0 + 0,059 \lg f_{Ag^+} + 0,059 \lg \alpha_{Ag^+} + 0,059 \lg C_{Ag^+}$$

Ерітіндінің иондық күші және лигандтың (NH₃) концентрациясы тұрақты болғанда реалды (шартты) стандартты потенциал:

$$E^{01} = E^0 + 0,059 \lg f_{Ag^+} + 0,059 \lg \alpha_{Ag^+}, \text{ осыдан } E = E^{01} + 0,059 \lg C_{Ag^+};$$

потенциалдың мәні жалпы күміс иондарының концентрациясына тәуелді.

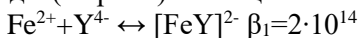
Ерітіндінің иондық күші және аммиактың концентрациясы 0,1М сәйкес болғандағы E^{01}_{Ag} мәнін табайық:

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_{1,2} \cdot [NH_3]^2} = \frac{1}{1 + 10^{3,32} \cdot 10^{-1} + 10^{7,24} \cdot 10^{-2}} = 10^{-5,24}$$

$$E^{01} = 0,80 + 0,059 \lg 0,76 + 0,059 \lg 10^{-5,24} = 0,80 - 0,007 - 0,309 = 0,484 \text{ В}$$

Комплекс түзілу реакциясы жүргенде потенциалға ерітіндінің иондық күшінің әсері шамалы, сондықтан оны еске алмаса да болады.

Fe³⁺/Fe²⁺ жұбының ЭДТА-ның артық мөлшері жүргендегі реалды (шартты) потенциалын анықтайық:



$$\alpha_{Fe^{2+}} = \frac{1}{1 + 2 \cdot 10^{14} \cdot [Y^{4-}]} = \frac{1}{2 \cdot 10^{14} \cdot [Y^{4-}]}; \quad [Fe^{2+}] = C_{Fe^{2+}} \cdot \alpha_{Fe^{2+}};$$



$$\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{1}{1 + 1,3 \cdot 10^{25} \cdot [Y^{4-}]} = \frac{1}{1,3 \cdot 10^{25} \cdot [Y^{4-}]}; \quad [Fe^{3+}] = C_{Fe^{3+}} \cdot \alpha_{Fe^{3+}};$$

$$E^{01} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,0591 \lg \frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Fe^{2+}}} = 0,77 + 0,0591 \lg \frac{2 \cdot 10^{14} \cdot [Y^{4-}]}{1,3 \cdot 10^{25} \cdot [Y^{4-}]} =$$

$$= 0,77 + 0,0591 \lg 1,4 \cdot 10^{-11} = 0,77 - 0,059 \cdot 10,81 = 0,77 - 0,63 = 0,14B$$

Жалпы түре $M^{n+} + n e \leftrightarrow M$ жүйесінің L лигандымен комплекстүзу реакциясын еске алғанда $ML, ML_2, ML_3 \dots ML_n$

$$C_M = [M^{n+}] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n];$$

$$[M^{n+}] / C_M = \alpha_M, \text{ осыдан } [M^{n+}] = C_M \cdot \alpha_M$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [M^{n+}] = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_M + \frac{0,059}{n} \lg \alpha_M$$

$$E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \alpha_M = E^{01}$$

M^{n+} / M^{m+} ($n > m$) жүйесіне $M^{n+} + (n-M) e \leftrightarrow M^{m+}$

$C_{M^{n+}} = C_{ox}, C_{M^{m+}} = C_{red}$ деп алайық. Сонда:

$$\alpha_{ox} = \frac{[M^{n+}]}{C_{ox}}, \quad \alpha_{red} = \frac{[M^{m+}]}{C_{red}}; \quad [M^{n+}] = C_{ox} \cdot \alpha_{ox}, \quad [M^{m+}] = C_{red} \cdot \alpha_{red}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[M^{n+}]}{[M^{m+}]} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{ox}}{C_{red}}.$$

Тағы бір еске алатын жағдай лигандтың артық мөлшері жүргенде β_n мәні $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \dots \beta_{n-1}$ аралық комплекстердің мәнінен көп болса β_n ң $\beta_{n-1} \dots \beta_3, \beta_2, \beta_1$, есептеуге тек β_n мәнін алады.

Мысалы, Fe^{3+}/Fe^{2+} жұбы KCN ерітіндісінде:

$$Fe^{3+} + 6CN^- \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} \quad \beta_{ox} = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe^{3+}] \cdot [CN^-]^6} = 10^{31}$$

$$Fe^{2+} + 6CN^- \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} \quad \beta_{red} = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6} = 10^{24}$$

$$\alpha_{ox} = \frac{1}{\beta_{ox} \cdot [CN^-]^6}; \quad \alpha_{red} = \frac{1}{\beta_{red} \cdot [CN^-]^6};$$

9.3.4. Тұнба тұзу реакциясының әсері

Тотығу – тотықсыздану жұбының бір компонентімен бәсекелес тұнба тұзу реакциясы сол компоненттің активтігін азайтып, тотығу тотықсыздану потенциалын өзгертеді. Бәсекелес реакцияның әсерін алынған тұнбаның ерігіштік көбейтіндісін пайдаланып ескеруге болады. Мысал ретінде Ag^+/Ag жұбы потенциалының осы жүйеге хлорид иондарын қосқандағы өзгеруін қарастырайық:

$$E = E^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} \quad (9.9)$$

Хлорид иондарын қосқанда AgCl тұнбасы пайда болады:

$$EK_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Ерігіштік көбейтіндісінің мәнінен $a_{\text{Ag}^+} = EK_{\text{AgCl}} / a_{\text{Cl}^-}$ (9.10)

(9.10) теңдіктің мәнін (9.9) теңдікке қойсақ:

$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{EK}{a_{\text{Cl}^-}} = E^0 + 0,059 \lg EK - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

яғни потенциал мәні хлорид иондарының концентрациясына тәуелді теңдік алынады:

$$E = 0,80 + 0,059 \lg 1,78 \cdot 10^{-10} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} = 0,80 - 0,57 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} = 0,23 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

0,23 В ($\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$) жартылай реакциясына сәйкес, сондықтан бұл электрод хлор-күмісті электрод деп аталады: Ag , AgCl/Cl^- ; $a_{\text{Cl}^-} = 1$ моль/л болғанда $E^0 = 0,23$ В. Калий хлоридінің қаныққан ерітіндісінде $E^0_{\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-} = 0,199$ В. Хлор – күмісті электродтың потенциалы хлорид – ионының концентрациясы өзгермесе белгілі температурада тұрақты мән, сондықтан мұндай электрод әртүрлі жүйелердің потенциалын өлшеуде салыстырмалы электрод ретінде пайдаланылады.

9.3. Тотығу – тотықсыздану реакцияларының жылдамдығы

Стандартты тотығу тотықсыздану потенциалдарының мәніне қарай реакцияның жылдамдығын жоруға болмайды. Кейде потенциалдар айырымы үлкен болғанымен реакция баяу жүруі мүмкін. Мысалы, өзара әрекеттесетін жүйелер қымыздық қышқылы мен перманганаттың қышқыл ортадағы стандартты потенциалдардың айырымы 2,0 В, ал темір(III) мен калий иодидінің потенциалдар айырымы 0,23В. Бірақ екінші реакция:

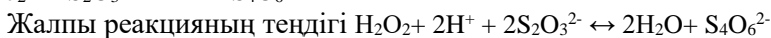
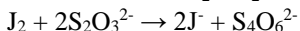
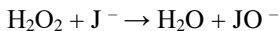
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{Fe}^{2+}$ үлкен жылдамдықпен жүреді де, бірінші реакция



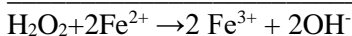
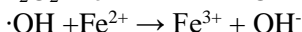
баяу жүреді.

Мұның себебі тотығу-тотықсыздану реакцияларының күрделілігінде. Тотығу- тотықсыздану реакциялары сатылай аралық қосылыстар түзіп жүреді. (9.11) стехиометриялық реакция жеке сатылардың қосындысынан тұрады. Жалпы реакцияның жылдамдығы реакцияның ең баяу жүретін сатысының жылдамдығымен анықталады. Көптеген тотығу – тотықсыздану реакцияларының жылдамдығы аз, сондықтан бұл реакцияларды жылдамдатудың маңызы зор. Тотығу – тотықсыздану реакцияларының жүруін тездету үшін температураны жоғарлатады, әрекеттесетін заттардың және сутегі иондарының концентрациясын өзгертеді, катализаторлар пайдаланылады. Жоғары температурада реакцияның жылдамдығы артады, температураның 10^0 - қа көбейту реакцияны 2-3 рет жылдамдатады. Сутегі иондары тікелей қатысып жүретін реакциялардың жылдамдығы ерітіндінің рН азайған сайын артады.

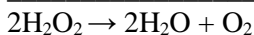
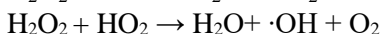
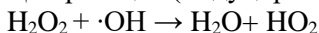
Көптеген тотығу – тотықсыздану реакциялары катализатордың қатысында жүреді. Мысалы, $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$ реакциясын жылдамдатуға катализатор ретінде Ag^+ иондары пайдаланады. Тиосульфат иондарының сутегі пероксидімен тотығуын иодид-иондары (катализатор) жылдамдатады:



Катализатордың әсері көбінесе реакциялық қабілеттігі жоғары аралық қосылыстар түзілуімен анықталады, олар активті радикал, не комплекс болуы мүмкін. Каталитикалық реакцияларға қатарласқан, не индуцирленген реакциялар жақын. Егер өз бетімен жүретін бір реакция (А+В) екінші реакцияның жүруіне себеп (А+А₁) болса, мұндай реакцияны қатарласқан не индуцирленген реакция дейді. Екінші реакция бірінші реакциясыз жүрмейді. А – актор, А₁ – акцептор, В – индуктор деп аталады. Индуктордың катализатордан айырмашылығы ол міндетті түрде алғашқы реакцияға қатысады және қайтадан пайда болмайды. Қатарласқан реакцияның мысалы ретінде темір(II) ионының сутегі пероксидімен тотығуын қарастыруға болады. Бұл реакцияның нәтижесінде сутегі пероксидінің ажырау реакциясы жүруіне себеп болатын гидроксилдің бос радикалдары пайда болады. Бірінші реакция:



Қатарласқан (индуцирленген) екінші реакция:

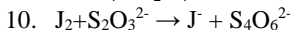
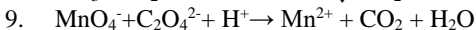
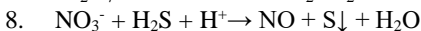
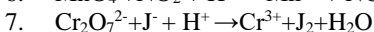
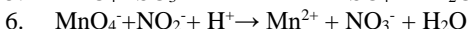
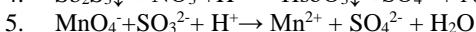
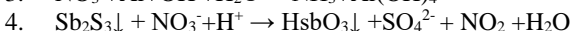
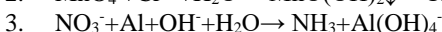
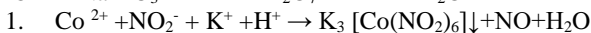
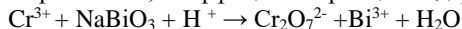


Пайда болған $\cdot\text{OH}$ радикалы пероксидтің әрі қарай ажырауына себеп болады. Мұндай индуцирленген реакцияларды тізбектелген реакциялар дейді. Келтірілген реакцияларда пероксидтің бір молекуласы актор, екінші молекуласы акцептор рөлін атқарады, индуктор – темір (II).

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. Тотығу – тотықсыздану реакциясы мен алмасу реакциясының қандай айырмашылығы бар? Реакциядағы тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыш ролі қандай?

2. Төмендегі реакциялардың жартылай электронды иондық теңдіктерін жазып, коэффициенттерін қойыңдар:



3. Неге сынап H_2SO_4 –де ерімейді, ал HJ -та сутегін бөліп шығарып ериді?

4. Неге HgS HNO_3 –та ерімейді, ал HNO_3 пен HCl (1:3) қоспасында ериді?

5. Тотығу – тотықсыздану потенциалы деген не, ол нені сипаттайды?

6. Co^{2+}/Co жұбының стандартты потенциалы $-0,40$ В. Осы электрод пен қалыпты сутек электродынан тұратын гальваникалық элементте қандай электрохимиялық процестер жүреді? Жалпы реакцияны теңдігін жазыңдар.

7. Mn^{2+}/Mn жұбының Mn^{2+} концентрациясы $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л болғандағы потенциалын есептендер.

8. Төмендегі жүйелердің тотығу – тотықсыздану потенциалына ерітіндінің қышқылдығы қалай әсер етеді: 1) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, 2) $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; 3) $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$; 4) NO_3^-/NO ; 5) $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$?

9. Төмендегі жүйелердің реалды потенциалын есептеніздер: 1) $0,1$ М $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, $0,01$ М $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; 2) 1M MnO_4^- , $0,1\text{M}$ Mn^{2+} , $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л; 3) 1M Cr^{3+} , $[\text{H}^+] = 0,01$ моль/л, 1M $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

10. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ жүйесінің реалды потенциалының мәнін ерітіндінің рН 1) $0,5$; 2) $2,0$; 3) $5,0$; 4) $10,0$ болғанда есептендер.

11. Fe^{2+} және Fe^{3+} иондары бар ерітіндіге KCN қосқанда тотығу – тотықсыздану потенциалының мәні неге азаяды?

12. Құрамында KMnO_4 , MnO_2 , және $0,01$ М KOH бар ерітіндіге салынған Pt электродының потенциалы $0,74\text{В}$ –қа сәйкес. Осы ерітіндідегі KMnO_4 тұзының концентрациясы неге тең?

13. 1) $0,3$ М HCOOH ; 2) 5% NH_4Cl ерітінділеріндегі сутегі электродының потенциалын есептендер.

14. Сутегі электродының потенциалы $-0,53\text{В}$ -қа тең болу үшін 1л $0,1\text{М}$ NH_3 ерітіндісінде неше грамм NH_4Cl еріту керек?

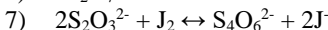
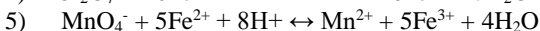
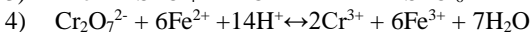
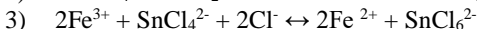
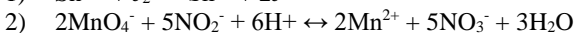
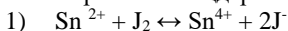
15. 1л $0,1\text{М}$ CH_3COONa және 100мл $0,1\text{М}$ CH_3COOH араластырып алынған ерітіндідегі сутегі электродының потенциалын есептеңдер.

16. Келтірілген металдардың қайсысы H^+ иондарын H_2 -ге дейін тотықсыздандыра алады: Cd , Sn , Sb , Al , Ag ?

17. AgJ – тің ерігіштік көбейтіндісі $1 \cdot 10^{-16}$, 1М HJ ерітіндісіндегі күміс электродының потенциалын есептеңіздер. Осы ерітіндіден күміс сутегін ығыстырып шығара ала ма?

18. $(-)\text{Pt} / \text{H}_2 (\text{газ}) / \text{H}_2\text{SO}_4 (1\text{М}) // \text{AgNO}_3 (0,1\text{М}) / \text{Ag}(+)$ келтірілген гальваникалық элементтің Ag^+/Ag жартылай элементіне CN^- ионының концентрациясы 1 моль/л болғанша KCN тұзы салынады. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ комплексінің тұрақтылық константасы $1 \cdot 10^{20}$. Осы жағдайда тізбектегі токтың бағыты өзгере ме?

19. Төмендегі тотығу тотықсыздану реакцияларының тепетеңдік константаларын есептеңдер:



Тест тапсырмалары

1. Мына берілген теңдеулердің қайсысы тотығу-тотықсыздану реакциясының тепе-теңдік константасы мен потенциалы арасындағы тәуелділікті дұрыс сипаттайды?

1) $T \lg K = 4970 n?E$; 2) $\frac{KT}{n} = E$; 3) $\frac{0,0591\text{гК}}{n} = (E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0)$;

4) $T \lg K = n?E$; 5) дұрыс жауап берілмеген.

2. Мына $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -редокс жұптың ($E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = +0,77\text{В}$) тотыққан және тотықсызданған түрлері концентрацияларының қатынасы қандай болғанда жүйенің реалды потенциалы оның стандартты потенциалы шамасынан төмен болады ($E^0 < E^0$)?

1) $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 1 : 1$;

2) $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 1 : 10$;

3) $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 10 : 1$;

4) $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 5 : 2$;

$$5) [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 5 : 5.$$

3. Берілген $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ жүйесінің реалды потенциалын қышқылдық ортада мына теңдеумен анықтауға болады:

$$1) E = E^{01} \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} - \frac{RT}{nF} \cdot 2,31 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} ;$$

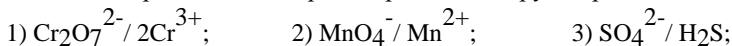
$$2) E = E^0 \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} ;$$

$$3) E = E^{01} \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} + \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} ;$$

$$4) E = E^{01} \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} ;$$

$$5) E = E^{01} \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} .$$

4. Берілген тотыққан-тотықсызданған жүйелердің қайсысының потенциалдары шамасына ерітінді рН-ның өзгеруі әсер етпейді?



5. $\text{Hg}_2^{2+} + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg}^0$ тепе-теңдігі орнаған жүйеде мына реакция бойынша $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ суда нашар еритін қосылыс түзілген жағдайда ($T=293 \text{ K}$) жүйенің тотығу-тотықсыздану потенциалы қайсы теңдеу бойынша анықталады?

$$1) E = E^0 + (0,059/2) \lg \text{EK} - 0,059 \lg [\text{Cl}^-];$$

$$2) E = E^0 + 0,029 \lg \text{EK} - 0,058 \lg [\text{Cl}^-];$$

$$3) E = E^0 - 0,058 \lg \text{EK} - 0,058 \lg [\text{Cl}^-];$$

$$4) E = E^0 + 0,059 \lg \text{EK} + 0,058 \lg [\text{Cl}^-];$$

$$5) E = E^0 - 0,029 \lg \text{EK} - 0,058 \lg [\text{Cl}^-].$$

6. $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}^0$ жүйеде қатты фаза (тұнба) түзілген жағдайда реалды стандартты потенциал шамасы мына теңдеумен анықталады ($T = 298\text{K}$):

$$1) E^{01} = E^0 + 0,059 \lg \text{EK};$$

$$2) E^{01} = E^0 - 0,058 \lg \text{EK};$$

$$3) E^{01} = E^0 + 0,059 \text{pEK};$$

$$4) E^{01} = E^0 - (RT/nF) 3,3 \lg \text{EK};$$

$$5) E^{01} = E^0 + (RT/F) 2,3 \ln \text{EK}.$$

7. Тотықтырғыштар ретінде қолданылатын қосылыстар қатарын

анықтаңыз:

- 1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 2) KJO_3 , PbO_2 , HJ ;
3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , SnCl_2 ; 4) KMnO_4 , Na_2CrO_4 , HNO_3 ;
5) KClO_3 , H_2S , H_2SO_4 .

8. ClO_3^- ионы Cl^- -ионына дейін тотықсызданғанда, $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ жұбының тотығу-тотықсыздану потенциалын қандай формуламен есептеуге болады?

1) $E = E_0 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-]}{[\text{Cl}^-]}$; 2) $E = E_0 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-]}{[\text{Cl}^-]}$;
3) $E = E_0 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]}$; 4) $E = E_0 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]}$;
5) $E = E_0 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^3}{[\text{Cl}^-]}$.

9. Қандай жағдайда $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ жартылай реакциясының потенциалы оның стандартты потенциалына тең болады?

- 1) $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} = 1$, $\text{pH} = 1$;
2) $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} = 1$, $\text{pH} = 7$;
3) $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}}$ (кез келген a үшін);
4) $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} = 1$, $a(\text{H}^+) = 1$;
5) $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}}$, $\text{pH} = 1$.

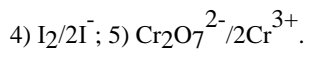
10. $T=298\text{K}$ -да ($\text{Ox} + \text{ne} \leftrightarrow \text{Red}$) жүйесінің тотығу-тотықсыздану потенциалы шамасына ерітіндінің иондық күшінің әсерін дұрыс ескеретін теңдеуді көрсетіңіз:

1) $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}} f_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}} f_{\text{Red}}}$;
2) $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}] f_{\text{Ox}}}{[\text{Red}] f_{\text{Red}}}$;
3) $E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}} f_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}} f_{\text{Red}}}$;
4) $E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}] f_{\text{Ox}}}{[\text{Red}] f_{\text{Red}}}$;
5) $E = E^0 + \frac{RT}{nF} 2,31 \lg \frac{[\text{Ox}] f_{\text{Red}}}{[\text{Red}] f_{\text{Ox}}}$.

11. Мына тотықсыздандырғыштың қайсысының тотыққан түрі ең күшті тотықтырғыш болады?

- 1) $\text{H}_2\text{SO}_3 \text{ E}^0 (\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = +0,17\text{В}$;
 2) $\text{Sn}^{2+} \text{ E}^0 (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15\text{В}$;
 3) $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ E}^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0,69\text{В}$;
 4) $\text{Cr}^{3+} \text{ E}^0 (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41\text{В}$;
 5) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ E}^0 (\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = +0,09\text{В}$.
12. Темір қосылысы тотықсыздандырғыш ретінде қатысатын процестің теңдеуін көрсетіңіз:
 1) $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$; 2) $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2+} \leftrightarrow \text{FeS}\downarrow$;
 3) $\text{FeO} + \text{Mg} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{MgO}$; 4) $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$;
 5) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$.
13. Сутек асқын тотығы тотықтырғыш ретінде қатысатын процестің теңдеуін көрсетіңіз:
 1) $2\text{CrO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$;
 2) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$;
 3) $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$;
 4) $\text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 5) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.
14. Келтірілген реакциялардың қайсысы диспропорциялану реакциясына жатпайды?
 1) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$;
 2) $4\text{ClO}_3^- \leftrightarrow 3\text{ClO}_4^- + \text{Cl}^-$;
 3) $3\text{Au}^+ \leftrightarrow \text{Au}^{3+} + 2\text{Au}^0$;
 4) $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 5\text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{H}^+$;
 5) дұрыс жауап берілмеген.
15. Қайсы теңдеу $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}\downarrow$ жұбының тепе-теңдік потенциалы мен заттың тотыққан және тотықсызданған түрлері концентрациялары арасындағы байланысты дұрыс көрсетеді?
 1) $E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]}$;
 2) $E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$;
 3) $E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}]$;
 4) $E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]}$;

- 5) $E = E^0 + 0,059 \lg[\text{Zn}^{2+}]$.
16. Тотығу-тотықсыздану реакциясының электрқозғаушы күшін (ЭҚК) қалай есептеуге болады?
- 1) $\text{ЭҚК} = E^0_{\text{ox}} - E^0_{\text{red}}$; 2) $\text{ЭҚК} = E^0_{\text{red}} - E^0_{\text{ox}}$;
 3) $\text{ЭҚК} = E^0_{\text{ox}} + E^0_{\text{red}}$; 4) $\text{ЭҚК} = \frac{E^0_{\text{Ox}}}{E^0_{\text{Red}}}$; 5) $\text{ЭҚК} = \frac{E^0_{\text{Red}}}{E^0_{\text{Ox}}}$.
17. Ерітіндіде бірегейлікте бірге жүрген иондар қандай ретпен тотығады?
- ($E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}} = +0,14 \text{ В}$; $E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = +0,17 \text{ В}$; $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,536 \text{ В}$;
 $E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = +1,087 \text{ В}$)
- 1) Br^- , I^- , SO_3^{2-} , S^{2-} ; 2) S^{2-} , I^- , Br^- , SO_3^{2-} ; 3) I^- , Br^- , SO_3^{2-} , S^{2-} ;
 4) S^{2-} , SO_3^{2-} , I^- , Br^- ; 5) SO_3^{2-} , I^- , S^{2-} , Br^- .
18. $\text{AgCl}_{\text{кат.}} + e \leftrightarrow \text{Ag}_{\text{кат.}} + \text{Cl}^-$ жартылай реакциясы үшін оның реалды стандартты потенциалының теңдеуін көрсетіңіз.
- 1) $E^{01} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \sqrt{EK}$;
 2) $E^{01} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg EK$;
 3) $E^{01} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \frac{1}{EK}$;
 4) $E^{01} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \lg EK$;
 5) $E^{01} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \frac{1}{\sqrt{EK}}$.
19. $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ реакциясы үшін тепе-теңдік орнауын сипаттайтын жағдайлар:
- 1) $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Sn}^{4+}]$; 2) $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$;
 3) $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$; 4) $[\text{Sn}^{2+}] > [\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Sn}^{4+}] < [\text{Fe}^{3+}]$;
 5) $[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]^2$, $[\text{Sn}^{4+}] = [\text{Fe}^{3+}]^2$.
20. Қандай жүйенің тотығу-тотықсыздану потенциалы мәніне ерітінді рН әсер етпейді?
- 1) $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; 2) $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$; 3) $2\text{IO}_3^-/\text{I}_2$;



ТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ ТИТРЛЕУІ

10.1. Тотығу-тотықсыздану әдісінің сипаттамасы

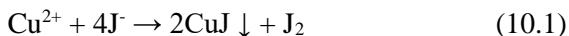
Титрлеудің тотығу-тотықсыздану титрлеу әдістері тотығу-тотықсыздану реакцияларын пайдалануға негізделген. Тотығу-тотықсыздану әдісінде стандартты титрленген ерітінділер ретінде әртүрлі тотықтырғыштардың және тотықсыздандырғыштардың ерітінділері қолданылады. Белгілі он мыңдаған тотығу-тотықсыздану реакцияларының 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 (K_T) мәнімен анықтауға болады. Сандық анализде пайдаланылатын реакциялар үшін $K_T \geq 10^8$ болу керек. Тотығу-тотықсыздану реакцияларының бағытын және олардың толық жүргенін анықтайтын мән K_T реакцияға қатысатын жүйелердің стационарлы тотығу-тотықсыздану потенциалдарының айырымына байланысты (9 тарауды қара):

$$\lg K_T = (nЧ(E_1 - E_2)) / 0,058$$

Сондықтан реакцияны аяғына дейін жүргізу үшін потенциалдар айырымын арттыру керек. Ол үшін көп жағдайда тотығу-тотықсыздану потенциалдарына әсер ететін факторларды пайдалану қажет (9 тарау). Егер тотығу-тотықсыздану жұптарындағы жеке компоненттердің концентрациясын өзгертсе,

бұл жұптарға сәйкес потенциалдардың мәні де өзгереді, кейде реакцияның бағыты да өзгеруі мүмкін. Мысалы:

1) титриметриялық анализде мысты иодометриялық әдіспен анықтайды:



Бұл реакцияға катысатын $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $\text{I}_2/2\text{I}^-$ жұптарының потенциалдары $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,15 \text{ В}$, $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$. Потенциалдардың мәніне қарағанда (10.1) реакция кері жүруі керек. Бірақ CuI тұнбасының аз ерігіштігіне байланысты Cu^+ ионының концентрациясы өте көп төмендейді:

$$E = E^0 + 0,058 \lg([\text{Cu}^{2+}] / [\text{Cu}^+]) \quad (10.2)$$

$E^{\text{CuI}} = [\text{Cu}^+] \text{ Ч } [\text{I}^-] = 1,1 \cdot 10^{-12}$, $E\text{К}$ теңдігінен $[\text{Cu}^+] = E^{\text{CuI}} / [\text{I}^-]$.

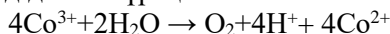
Осы мәнді (10.2) теңдікке қойсақ:

$$E = E^0 + 0,058 \lg [\text{Cu}^{2+}] - 0,058 \lg (E^{\text{CuI}} / [\text{I}^-]) = E^0 - 0,058 \lg E^{\text{CuI}} + 0,058 \lg [\text{Cu}^{2+}] \text{ Ч } [\text{I}^-] = E^{01} + 0,058 \lg [\text{Cu}^{2+}] \text{ Ч } [\text{I}^-]$$

$$E^{01} = E^0 - 0,058 \lg E^{\text{CuI}} = 0,15 - 0,058 \lg 10^{-12} = 0,15 + 0,70 = 0,85 \text{ В.}$$

$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,85 \text{ В} > E(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$ – болғандықтан (10.1) реакция оң бағытта жүреді.

2) аммиактік ортада $\text{Co}(\text{II})$ мөлшерін $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ерітіндісімен титрлеп анықтауға болады. $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ жүйесінің потенциалы $E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,81 \text{ В}$. Бұл потенциалдың мәні оттегінің потенциалынан ($E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ В}$) артық болғандықтан Co^{3+} ионы судағы ерітіндіде өте тұрақсыз және ол:



реакциясы бойынша суды тотықтырады. Ал аммиакты ерітіндіде кобальт иондары комплекс түзеді де ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), бұл комплекстік қосылыстардың тұрқтылығында өте көп айырмашылық болғандықтан жүйенің потенциалы көп мәнге азаяды:

$$E([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})=1,81+0,058\lg(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}})+0,058\lg(C_{\text{ox}}/C_{\text{red}})$$

$$E^{01}= 1,81 + 0,058 \lg (\beta[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} / \beta[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = \\ = 1,81 + 0,058 \lg (10^4 / 10^{35}) = 1,81 + 0,058(-31) = 1,81 - 1,80 = 0,01\text{В.}$$

$$E([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,36 \text{ В}$$

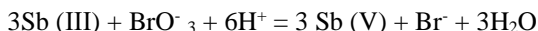
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ жұбының потенциалы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ жұбының потенциалынан төмен болғандықтан титрлегенде мынандай реакция жүреді:



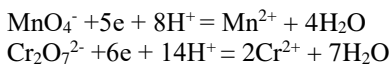
Көптеген тотығу-тотықсыздану реакциялары баяу жүреді, олардың жылдамдығы титриметрияға қажетті жылдамдыққа сәйкес келмейді. Мұндай жағдайда реакцияны жылдамдату амалдарын жасау керек:

1. Қыздыру.

Мысалы, сурьма (III) бромат-ионымен тұз қышқылы ортасында комнатты температурада өте баяу тотығады. Егер температураны $70-80^\circ\text{C}$ –қа дейін көтерсе, реакцияның жылдамдығы жеткілікті мөлшерге дейін артады. Осыған байланысты сурьманы броматометриялық әдіспен анықтауға болады:

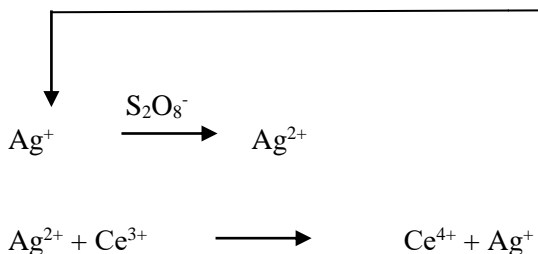


2. Ерітіндінің қышқылдығын өзгерту. Мысалы, перманганометрия, хроматометрия әдістері MnO_4^- пен $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ иондарының қышқылдық ортадағы тотықтырғыш әсеріне негізделген:

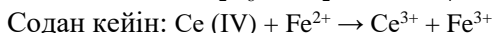
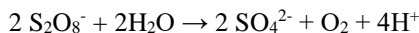


3. Катализаторлар пайдалану.

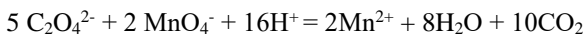
Мысалы, церийді екі зарядталған темірдің стандартты ерітіндісімен титрлеу үшін Ce^{3+} иондарын $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ерітіндісімен катализатор ретінде Ag^+ , не Co^{2+} иондарын пайдаланып Ce (IV) –ке дейін тотықтырады. Персульфат күміс (I) ионын күміс (II) –ге дейін тотықтырады. Күміс (II) церий (III) ионын церий (IV) –ке дейін тотықтырады, пайда болған күміс (I) тағы персульфатпен тотығады да, цикл қайталанады:



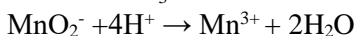
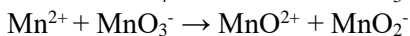
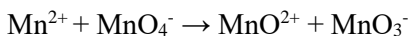
Артық қалған персульфатты ерітіндіні қайнатып бұзады:



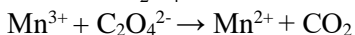
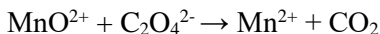
Кей жағдайда катализатор реакцияның нәтижесінде пайда болады (автокатализ). Алғашқыда:



реакциясы өте баяу жүреді. Жүйеде Mn^{2+} ионының белгілі мөлшері пайда болғанда реакцияның жылдамдығы артады, себебі Mn^{2+} ионы MnO_4^- -пен әрекеттесіп аралық Mn^{3+} және MnO^{2+} иондарын түзеді, ал бұл иондар оксалат анионын тотықтырады.

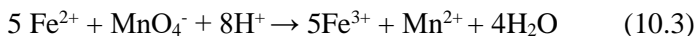


Пайда болған аралық бөлшектер оксалат анионымен әрекеттесіп:



реакцияны жылдамдатады.

Реакция нәтижесінде пайда болатын химиялық активті, қосымша реакцияларға қатыса алатын аралық қосылыстар анализді күрделендіреді. Мысал ретінде темірді перманганатометриялық жолмен анықтауды қарастыруға болады:



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



Ерітіндіде темір (II) болмағанда /10.4/ 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 (Cl₂) түзіп әрекеттеседі. Пайда болған Cl₂ газ түрінде ерітіндіден ұшып кетеді, сондықтан тұз қышқылды ортада реакцияға перманганаттың артық мөлшері жұмсалады. Ерітіндіде Mn (III) –пен тұрақты комплекс түзетін сульфат-, фосфат-иондары жүрсе, Mn(III)/Mn(II) жұбының потенциалы Mn(III) пен хлор-иондарының арасында реакция жүрмейтін мәнге дейін кемиді, бірақ бұл мән Fe(II)- ні Fe(III)-ке дейін тотықтыруға жеткілікті. Индуцирленген реакция Mn(II) иондары көп мөлшерде жүрсе де басылады. Сондықтан Fe(II) иондарын фосфор қышқылы, күкірт қышқылы, марганец сульфаты қоспаларының қатысында перманганатпен титрлесе,

хлорид-ионының қатарласып тотығу реакциясы жүрмейді және титрлеу дұрыс нәтиже береді.

Қазіргі уақытта 50-ден артық тотығу-тотықсыздану титрлеу әдістері белгілі. Көбінесе әдіс пайдаланылатын тотықтырғыштың атымен аталады. Мысалы, перманганатометрия-титрант KMnO_4 ерітіндісі, дихроматометрия-титрант $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ерітіндісі, иодометрия-титрант I_2 мен $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ертінділері, броматометрия-титрант KBrO_3 ерітіндісі, цериметрия-титрант $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ерітіндісі т.б.

Тотығу-тотықсыздану титрлеуін тікелей, кері, орынбасу тәсілдерімен жүргізуге болады.

10.2. Тотығу-тотықсыздану индикаторлары

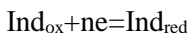
Тотығу-тотықсыздану әдісінде екі түрлі индикаторлар белгілі 1) спецификалық (арнайы) индикаторлар-титрлеуге қатысатын бір компонентпен химиялық реакцияға қатысатын зат және 2) жүйенің тотығу-тотықсыздану потенциалының өзгеруіне сезімтал тотығу-тотықсыздану индикаторлары.

Ең белгілі спецификалық индикатор крахмал болып есептелінеді. Крахмал үшиодид (I_3^-) ионымен қою-көк түсті комплекс түзеді. Осы комплекстің пайда болуы реакцияның нәтижесінде иодтың бөлінуі, не жұмсалуына негізделген титрлеудің соңғы нүктесін анықтауға мүмкіншілік береді. Тағы да бір спецификалық индикатор - ол калий роданиді. Роданидтің қатысында темір(III) ионын титан(III) сульфаты ерітіндісімен титрлеуге болады. Титрлеудің соңғы нүктесі темір(III)-роданид комплексінің қызыл бояуының жойылуына сәйкес келеді.

Титрант ретінде KMnO_4 ерітіндісін пайдаланғанда индикатор ролін титранттың өзі атқарады. Титрлеудің аяғына жеткенде KMnO_4 -тің құйылған артық мөлшері ерітіндіні қызғылт түске бояйды.

Тотығу-тотықсыздану индикаторлары-жүйеде белгілі тотығу-тотықсыздану потенциалы пайда болғанда тотығып, не тотықсызданып түсін шұғыл өзгертетін заттар.

Индикатордың жартылай реакциясын былай жазуға болады:



егер индикаторлық реакция қайтымды болса:

$$E = E^0 + (0.059/n) \lg \left(\frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]} \right)$$

Индикатордың бір түрінің бояуының екінші түрінің бояуына өзгеруі оның екі түрінің концентрацияларының бір-біріне қатысы $\left(\frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]} \right)$ $1/10$, не $10/1$ тең болғанда көрінеді. Бұл мәндерді Нернст теңдеуіне қойып индикатордың түсін толық өзгерту жағдайын, яғни түсін өзгерту аралығын табуға болады:

$$E = E^0 + (0.059/n) \lg 10^{-1} = E^0 - 0.059/n \text{ (Ind}_{\text{red}} \text{ бояуы)}$$

$$E = E^0 + (0.059/n) \lg 10 = E^0 + 0.059/n \text{ (Ind}_{\text{ox}} \text{ бояуы)}$$

Сондықтан индикатордың түсін өзгерту аралығы:

$$\Delta E = E^0 \pm 0.059/n.$$

Индикатордың түсін өзгерту потенциалы оның стандартты потенциалына байланысты. 10.1 – кестеде кейбір индикаторлардың сипаттамалары берілген.

10.1 – кесте

Кейбір жиі пайдаланылатын тотығу-тотықсыздану индикаторлары

Индикатор	Бояуы		Стандартты потенциал E^0 , В	Жағдайы
	Тотыққан түрі	Тотықсызданған түрі		
Темірдің 5-нитро-1,10-фенантролинаты	Көк	қызыл	+1,25	IM H_2SO_4
2,3-дифениламино-карбон қышқылы	күлгін	түссіз	+1,12	7-10M H_2SO_4
Фенилантронил қышқылы	қызыл	түссіз	+1,08	IM H_2SO_4
Дифениламин	Көк	түссіз	+0,76	IM

Индикатордың 0,005 М натрийлі тұзындағы сулы ерітіндісі пайдаланылады.

Тотығу-тотықсыздану индикаторы ретінде темір (II)-дің орта-фенилантронилді комплексі (ферроин) де қолданылады. Индикатор ретінде осы лигандтың басқа туындыларымен түзетін комплекстері де пайдаланылады.

Тотығу-тотықсыздану титрлеуін жүргізгенде таңдап алған индикатордың түсін өзгерту аралығы титрлеу қисығының эквивалентті бөлігіне сәйкес келуі керек.

10.3. Титрлеу қисығы

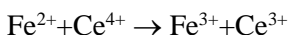
Тотығу-тотықсыздану титрлеу қисығын (E-V) координатында құрады, себебі тотығу-тотықсыздану жүйесінің потенциалы Нернст теңдігі бойынша концентрациялардың қатысының логарифміне тәуелді. Титрлеу қисығын (E-V) координатында құру қисықтың эквивалентті бөліміне сәйкес потенциал аралығын табуға мүмкіндік береді, осыған сәйкес қажетті индикаторды таңдап алу жеңілденеді.

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

$$E = E^0 + (0.058/n) \lg([O_x]/[Red])$$

Мысалы, 25,00 мл 0,100М FeSO₄ ерітіндісін 0.100М 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:



Эквивалентті нүктеге дейін жүйенің потенциалы титрлейтін зат жұбының (Fe³⁺/Fe²⁺) потенциалымен анықталады:

$$E = E^0 + (0.058/n) \lg \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

Ерітіндіге титранттың 1,00 мл құйсақ нәтижесінде (эквивалентінің молярлы концентрациялары тең болғандықтан) сонша мл Fe^{3+} пайда болады:

$$\begin{aligned} [Fe^{3+}] &= V_{Ce^{4+}} \cdot C_{Ce^{4+}} = 1,00 \text{ мл} \cdot 0,100 \text{ M}; \\ [Fe^{2+}] &= C_{Fe^{2+}} \cdot V_{Fe^{2+}} - C_{Ce^{4+}} \cdot V_{Ce^{4+}} = 25,00 \cdot 0,100 - \\ &1,00 \cdot 0,100 = 24,00 \cdot 0,100; \quad \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1,0/24,0; \\ E &= 0,77 + 0,058 \lg(1,0/24,0) = 0,69 \text{ В.} \end{aligned}$$

Титрлеу нәтижесі 10,2 кестеде келтірілген.

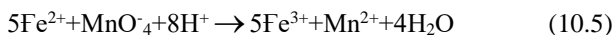
Эквивалентті нүктеде жүйенің потенциалы ерітіндіде жүрген екі тотығу-тотықсыздану жұбының потенциалымен анықталады: Fe^{3+}/Fe^{2+} және Ce^{4+}/Ce^{3+} . Сондықтан бұл потенциал екі жұптың потенциалдарының қосындысына сәйкес болады:

$$\begin{aligned} E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + E(Ce^{4+}/Ce^{3+}) &= E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,058 \lg \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) + \\ &+ E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + 0,058 \lg \left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right) = \\ &= E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + 0,058 \lg \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \cdot \left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right). \end{aligned}$$

Титрлеудің кез-келген нүктесінде $[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$, ал эквивалентті нүктеде $[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$. Осыдан:

$$\begin{aligned} \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \cdot \left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right) &= 1, 2E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}), \\ \text{себебі } \lg 1 &= 0 \\ E_{\text{н.}} &= [(E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+}))]/2 = (0,77 + 1,44)/2 = 1,105 \text{ В.} \end{aligned}$$

Күрделі тотығу-тотықсыздану жүйесін алсақ, мысалы:



$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^0 + 0,058 \lg \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

$$\begin{aligned}
 E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) &= E^0 + (0.058/5) \lg \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = E^0 - \\
 &- 0.058/5 \cdot 4 \text{pH} + (0.058/5) \lg \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = \\
 &= E^0_1 + (0.058/5) \lg \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right); \\
 E^0_1 &= E^0 - (0.058/5) \cdot 4 \text{pH}.
 \end{aligned}$$

Екінші теңдікті бір электронға келтірсек:

$$\begin{aligned}
 5E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) &= 5E^0_1 + 0,058 \lg \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) \\
 6E &= E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 5E^0_1 + 0,058 \lg \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \cdot 5 \lg \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right);
 \end{aligned}$$

Эквивалентті нүктеде (10.5) реакциясы үшін: $[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-]$, $[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$, сондықтан:

$$6E = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 5E^0_1, \quad E = (E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 5E^0_1)/6, \text{ не жалпы түрде:}$$

$$E_{\text{э.н.}} = (n_1 h E^0_1 + n_2 h E^0_2) / (n_1 + n_2).$$

Эквивалентті нүктеден кейін ерітіндіде титранттың тотығу-тотықсыздану жұбы пайда болады – $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, жүйенің потенциалы осы жұптың потенциалымен анықталады:

$$E = E^0 + 0,058 \lg^* \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right) \quad (10.6)$$

Бұл жұптың тотықсызданған түрінің (Ce^{3+}) концентрациясы өзгермей, ал тотыққан түрінің (Ce^{4+}) концентрациясы титранттың көлемі артқан сайын өседі. Ерітіндіге титранттың 26,0 мл құйдық дейік:

$$\begin{aligned}
 [\text{Ce}^{3+}] &= 25,00 \text{h} 0,100; \\
 [\text{Ce}^{4+}] &= C_{\text{Ce}^{4+}} \text{h} V_{\text{Ce}^{4+}} - C_{\text{Fe}^{2+}} \text{h} V_{\text{Fe}^{2+}} = (26,00 \text{h} 0,10 - 25,00 \text{h} 0,10) = 1,00 \text{h} 0,100 = 0,100 \text{ M}.
 \end{aligned}$$

Табылған мәндерді (10.6) теңдікке қойсақ:

$$E = 1,44 + 0,058 \lg(1,00 \text{h} 0,100 / 25,00 \text{h} 0,100) = 1,44 + 0,058 \lg(1,00 / 25,00) = 1,36 \text{ В}.$$

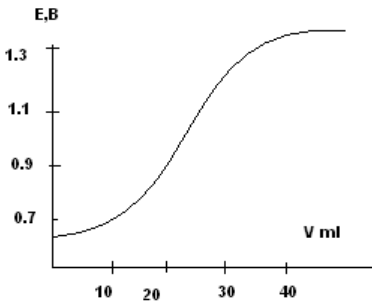
Тотығу-тотықсыздану титрлеу қисығының бір ерекшелігі – эквивалентті бөлік көп жағдайда ерітіндінің сұйытылуына байланысты емес. Нернст теңдеуіне заттың тотыққан және тотықсызданған түрлерінің концентрацияларының қатынасы кіреді.

10.2. – кесте

25,00 мл 0,100М FeSO₄ ерітіндісін 0.100М Ce(SO₄)₂ ерітіндісімен титрлеу нәтижелері. E⁰(Fe³⁺/Fe²⁺)=0,77В, E⁰(Ce⁴⁺/Ce³⁺)=1,44В

Титранттың көлемі, V мл	$[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$	$[Ce^{4+}] / [Ce^{3+}]$	E,В
1,00	$4 \cdot 10^{-2}$	---	0,69
20,00	$4 \cdot 10^0$	---	0,80
24,00	$2,4 \cdot 10$	---	0,85
24,90	$2,49 \cdot 10^2$	---	0,91
24,99	$2,50 \cdot 10^3$	---	0,97
25,00	---	---	1,10
25,01	---	$4,0 \cdot 10^{-4}$	1,24
25,10	---	$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,30
26,00	---	$3,84 \cdot 10^{-2}$	1,36
30,00	---	$1066 \cdot 10^1$	1,41

10.1 – суретте келтірілген титрлеу қисығы индикаторды дұрыс таңдап алуға мүмкіндік береді. 10.2 кесте мен 10.1 суреттен қисықтың эквивалентті бөлімі $0,97В \div 1,24В$ аралығында жатыр, сондықтан индикатор ретінде фенилантронил ($E_T^0 = 1,08В$) және 2,3-дифениламин-карбон ($E_T^0 = +1,12 В$) қышқылдарын алуға болады, ал дифениламин ($E_T^0 = +0,76В$) титрлеуге жармайды.



10.1 – сурет. 25,00 мл 0,100 М FeSO₄ ерітіндісін 0.100 М Ce(SO₄)₂ ерітіндісімен титрлеу қисығы.

Кей жағдайда комплекстүзетін реактивті пайдаланып титрлеу қисығының эквивалентті бөлімін қажетті жаққа ығыстыруға болады. Мысалы Fe^{2+} ерітіндісін $Cr_2O_7^{2-}$ ерітіндісімен титрлегенде дифениламинді индикатор ретінде пайдалануға болмайды, себебі дифениламин өзінің түсін эквивалентті бөлімге (0,95÷1,30В) кірмейтін потенциалда өзгертеді. Егер ерітіндіге Fe^{3+} ионымен тұрақты комплекс беретін фосфор қышқылын қосса ($H_3[Fe(PO_4)_2]$) Fe^{3+}/Fe^{2+} жұбының потенциалы 0,53В-қа дейін төмендейді. Осыған сәйкес титрлеу қисығының эквивалентті бөлімі кеңейеді де (0,68-1,33В аралығына дейін), дифениламиннің түсін өзгерту потенциалы (0,76В) қисықтың эквивалентті бөліміне кіреді. Сондықтан Fe^{2+} -ті бихроматпен фосфор қышқылы қатысында титрлесе индикатор ретінде дифениламин алынады.

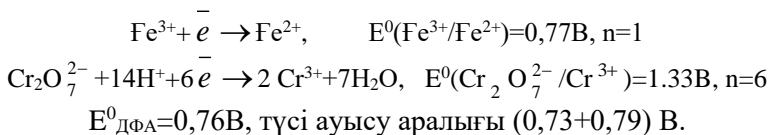
10.4. Тотығу-тотықсыздану титрлеуіндегі индикаторлық қателер

Тотығу-тотықсыздану титрлеуіндегі индикаторлық 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. Индикаторлық қатені есептеу үшін реакцияласатын тотығу-тотықсыздану жүйелерінің стандартты потенциалдарын, ($E_{ox/Red}$) эквивалентті нүктедегі потенциалды ($E_{э.н}$) және тотығу-тотықсыздану индикаторының түсін өзгерту аралығына сәйкес потенциалдарды (E_{ind}^0) білу керек. Реакцияласатын жүйелердің потенциалдарын пайдаланып $E_{э.н}$ мәнін есептейді. Индикатордың потенциалын (E_{ind}^0) анықтаптамалық кестелерден табады. $E_{э.н}$ мен E_{ind}^0 мәндерін салыстырып қатенің таңбасын және т.с.н. есептеуге қажетті тотығу-тотықсыздану жұбын анықтайды. Содан кейін заттың тотыққан және тотықсызданған түрінің қоспасын 100 % деп алып, артық титрленген, не титрленбей қалған заттың проценттік мөлшерін табады. Индикаторлық қате (0,1-0,2)%-тен аспаса, не $[ox]/[red]$

қатынасы $\geq 10^3$ -не тең, не одан үлкен болса индикатор титрлеуге дұрыс таңдап алынған, деп есептеледі.

Мысалы, FeSO_4 ерітіндісін $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ерітіндісімен дифениламин (ДФА) индикаторы қатысында титрлеудің индикаторлық қатесін табайық: 1) ерітіндіге H_3PO_4 қосылмаған 2) ерітіндіге H_3PO_4 қосылған жағдайларда.

Титрлеудің жартылай реакциялары:



1) H_3PO_4 қоспай титрленгенде:

$$E_{\text{Э.н.}}=(0,77+1,33 \cdot 6)/(1+6)=1,25\text{В}$$

Қатенің таңбасы «-ң. $E_{\text{Э.н.}} > E^0_{\text{ДФА}}$, $1,25 > 0,76\text{В}$. Fe^{2+} аяғына дейін титрленбей, яғни Э.н.-ге дейін индикатор өзінің түсін өзгертеді. Т.с.н.-не сәйкес $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ қатынасын табамыз:

$$E_{\text{Т.с.н.}}=E^0_{\text{ДФА}}=0,79\text{В} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}+0,058$$

$$\lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])=0,77+0,058 \lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]),$$

бұдан $\lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])=0,79-0,77/0,058=0,3$; $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]=10^{0,3}=2$.

Сондықтан $[\text{Fe}^{3+}]=2[\text{Fe}^{2+}]$; $[\text{Fe}^{3+}]+[\text{Fe}^{2+}]=100\%$, енді пропорция құрып қатені табамыз:

$$\begin{aligned} &([\text{Fe}^{3+}]+[\text{Fe}^{2+}])\text{-----}100\% \\ &[\text{Fe}^{2+}]\text{----}\chi\% \\ \chi = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{н}100/([\text{Fe}^{3+}]+[\text{Fe}^{2+}])} &= [\text{Fe}^{2+}]_{\text{н}100/(2[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{2+}])} = 100/3=33\% \end{aligned}$$

2) H_3PO_4 қосып титрленгенде: $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0,53\text{В}$;
 $E_{\text{Э.н.}}=(0,53+6 \cdot 1,33)/7=0,93\text{В}$.

Қатенің таңбасы «-ң. $E_{\text{Э.н.}} > E^0_{\text{ДФА}}$, $0,93\text{В} > 0,76\text{В}$.

$$E_{\text{Т.с.н.}} = E^0_{\text{ДФА}} = 0,79 = 0,53 + 0,058 \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}];$$

$$\lg\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)=0,79-0,53/0,058=4,4; \quad [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]=10^{4,4};$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{([Fe^{3+}]+[Fe^{2+}])}-----100\%$$

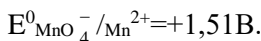
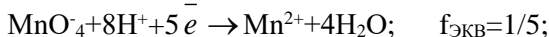
$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]}----\chi\%$$

$$\chi=\frac{[Fe^{2+}]*100}{([Fe^{3+}]+[Fe^{2+}])}=\frac{[Fe^{2+}]*100}{([Fe^{2+}]+[Fe^{2+}]*10^{4,4})}=100/1+10^{4,4}=0,004\%$$

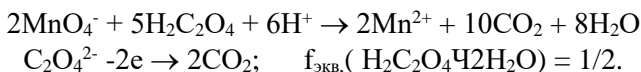
10.5. Әдістің практикада қолданылуы

10.5.1. Перманганометрия

Перманганометрия әдісі тотықсыздандырғыштарды перманганатпен көбінесе қышқыл ортада тотықтыру реакцияларына негізделген. Қышқылдық ортада:



Калий перманганатының титрленген ерітіндісін тұздың анық нақты мөлшерін алып дайындауға болмайды, себебі перманганаттың құрамында тотықсыздану нәтижесінде пайда болған MnO_2 бар. Сонымен қатар оның судағы ерітіндісі су мен ауадан кіретін әртүрлі қоспалармен (органикалық заттар, тозаң, аммиак т.б.) тотығу-тотықсыздану реакциясына қатысуы нәтижесінде өзінің концентрациясын өзгертеді. Сондықтан перманганаттың ерітіндісін 7-10 күнге қараңғы жерге қалдырады. Содан кейін $KMnO_4$ ерітіндісін ептеп MnO_2 тұнбасынан бөліп алады. Осылай дайындалған $KMnO_4$ ерітіндісінің концентрациясы ұзақ уақыт тұрақты болады. Перманганат ерітіндісінің титрін натрий оксалатын ($Na_2C_2O_4$) немесе қымыздық қышқылын ($H_2C_2O_4$) пайдаланып анықтайды. Перманганат пен қымыздық қышқылы арасындағы реакция – автокаталитикалық реакция :

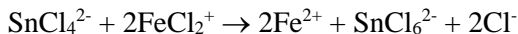


Бұл реакцияда Mn^{2+} иондары катализатор ролін атқарады. Перманганаттың алғашқы тамшысының бояуы ыстық ерітіндіде

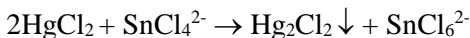
де өте баяу жойылады. Титрлеу барысында Mn^{2+} иондарының концентрациясы артып, реакцияның жылдамдығы да өседі. Перманганатометориялық титрлеуде титранттың өзі индикатор ролін атқарады. Перманганаттың артық мөлшері құйылғанда ерітінді қызғылт түске боялады. Перманганатометория тәжірибеде кең қолданылады. Бұл әдіспен тікелей тотықсыздандырғыштарды титрлеуге болады (Fe^{2+} , H_2O_2 , NO_2^- т.б.).

Темірді (II) анықтау. Темір үлгілерін анализге дайындағанда ерітіндіде үш зарядталған темірдің иондары жүреді. Сондықтан титрлеу алдында темір (III)-ті темір (II)-ге дейін тотықсыздандыру керек. Ол үшін әртүрлі тотықсыздандырғыштар пайдаланады: күкіртті сутегі, әртүрлі металдар мен амалгамалар, қалайы (II) хлоридінің ерітіндісі т.б. Тек тотықсыздандырғыштың артық мөлшері титрлеу алдында ерітіндіден түгел кетірілуі керек.

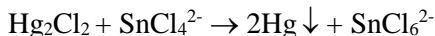
Тәжірибеде кең тараған тотықсыздандырғыштың бірі – $SnCl_2$:



Перманганатпен тотығатын $SnCl_4^{2-}$ -тің артық мөлшерін кетіру үшін қалайы (II)-мен әрекеттесетін сулема $HgCl_2$ ерітіндісі қосылады:



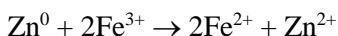
Каломель Hg_2Cl_2 ақ тұнба түрінде түседі. Тұнбаны сүзбей ақ темір (II)-ні перманганатпен титрлей беруге болады. Бірақ, мына жағдайды еске алу керек: пайда болған Hg_2Cl_2 тұнбасы перманганатпен тотығады. Бірақ $SnCl_4^{2-}$ -дің артық мөлшері аз болса, Hg_2Cl_2 тұнбасы да аз алынады, сондықтан оның перманганатпен әрекеттесу жылдамдығы болмашы болады. Егер тұнба көп түссе, әсіресе оның әрі қарай тотықсыздануы нәтижесінде металл түрінде сынап пайда болса (тұнба сұрланады):



тұнбаның перманганатпен тотығу жылдамдығы артады да, анықтау нәтижесі дұрыс болмайды. Сондықтан дұрыс нәтиже алу үшін SnCl_4^{2-} -тің шамалы артық мөлшерін ғана қосу керек. Ол үшін H_2SnCl_4 ерітіндісін тамшылап темір (III) ерітіндісінің сары түсі жойылғанша қосады, содан кейін тағы 1-2 тамшы құяды.

Тағы бір еске алатын жадай – тұз қышқылды ортада Fe (II)-ні перманганатпен титрлегенде қатарласа хлорид иондарының бос хлорға дейін тотығуы. Бұл қатарласу реакциясын жою үшін анализдейтін ерітіндіге Цимерман-Рейнгардтың «қорғаныш қоспасының қосады. Цимерман-Рейнгардтың қоспасының құрамы – марганец (II) сульфаты, фосфор және күкірт қышқылдары. Марганец сульфаты хлорид-ионының қатарласып тотығуын болдырмайды; фосфор қышқылы темір (III) иондарымен түссіз комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ түзіп, эквивалентті нүктені анық табуға мүмкіндік береді; күкірт қышқылы қажетті қышқылдықты қамтамасыз етеді.

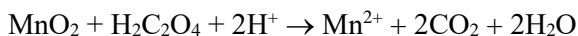
Темір (III)-ді тотықсыздандырудың екінші кең тараған жолы – оны металдармен, не олардың амальгамаларымен тотықсыздандыру. Жиі пайдаланатын металл-мырыш:



Металдың артық мөлшерін сүзіп, оны ерітіндіден жеңіл кетіруге болады. Тотықсыздандудың толық жүргендігін аммоний тиоцианатының ерітіндісімен қадағалайды.

Тотықсызданған темір (II) перманганатпен титрленеді. Титрлеу нәтижесінде пайда болған темір (III) сары түсті, бұл түс эквивалентті нүктені анықтауды қиындатады. Эквивалентті нүктені анық табу үшін ерітіндіге темір (III) иондарымен түссіз комплекс беретін фосфор қышқылын қосады.

Тотықтырғыштарды анықтау үшін анализдейтін ерітіндіге концентрациясы белгілі қымыздық қышқылының, не натрий арсенитінің артық мөлшерін қосады. Тотықсыздандырығыштардың артық мөлшерін перманганатпен титрлейді. Мысалы, пиролюзитті анализдегенде үлгіні қымыздық қышқылының күкірт қышқылындағы ерітіндісінде ерітеді:

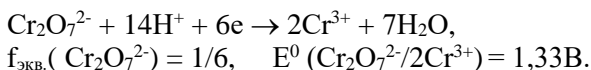


Қымыздық қышқылының артық мөлшері перманганатпен титрленеді.

Орын басу тәсілін пайдаланып перманганатометриялық жолмен тотығу-тотықсыздану қасиеті жоқ, оксалат-ионымен тұнба беретін кальций иондарын да анықтауға болады. Ол үшін кальцийді CaC_2O_4 тұнбасына айналдырып, тұнбаны сүзеді және жуады. Жуылған тұнбаны күкірт қышқылында ерітеді, ал бөлініп шыққан қымыздық қышқылын перманганатпен титрлейді. Бұл титрлеуде $f_{\text{экв}}^{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2}$, себебі онымен байланысқан оксалат-ионы перманганатпен титрлегенде екі электронын жоғалтады: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2\text{e} \rightarrow 2\text{CO}_2$.

10.5.2. Бихроматометрия

Бихроматометрия әдісінің негізі – қышқылдық ортада бихромат – анионының тотықсыздану реакциясы:



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ тұзының таза кристалды препаратын жеңіл алуға болады. Ол ауада сақтағанда тұрақты, сондықтан бихроматтың стандартты ерітіндісін $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ тұзының дәл нақты мөлшерін алып дайындауға болады.

Темір (II) бихроматпен тұз қышқылды ортада ешқандай шиеленіссіз титрленеді. Реактивтің бір кемшілігі – реакцияның нәтижесінде эквивалентті нүктені анықтауды қиындататын жасыл түске боялған Cr^{3+} иондарының түзілуі. Бұл әдісте индикатор ретінде дифенилсульфон қышқылы, фенилантронил қышқылы, фосфор қышқылы қатысында дифениламин қолданылады.

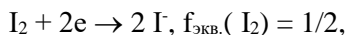
Бихроматометрияның ең маңызды тәжірбиелік пайдаланылуы – әртүрлі үлгілердегі темірді анықтау. Алдын ала

темір (III) иондарын темір (II) иондарына дейін жоғарыда келтірілген әдістердің бірін пайдаланып тотықсыздандырады.

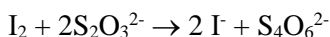
Тотықтырғыштарды кері титрлеу жолымен анықтайды. Мысалы, болаттардағы хромды $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионына дейін тотықтырады, содан кейін Мор тұзының $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ титрленген ерітіндісінің артық мөлшерін қосады. Реакцияласпай қалған темір (II) – иондарын бихроматпен титрлейді.

10.5.3. Иодометрия

Иодометриялық әдіс I_2 -нің I^- – иондарына дейін тотықсыздану, не I^- – иондарының бос иодқа дейін тотығуына байланысты тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген:



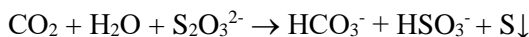
Иод перманганат пен бихроматқа қарағанда әлсіз тотықтырғыш, ал I^- – иондары Cr^{3+} пен Mn^{2+} иондарымен салыстырғанда күшті тотықсыздандырғыш. Осыған байланысты $\text{I}_2/2\text{I}^-$ тотығу-тотықсыздану жұбын екі жақты пайдалануға болады: 1) тотықсыздандырғыштарды I_2 -мен титрлеп анықтау; 2) тотықтырғыштарды I^- -иондарымен тотықсыздандыру. I^- иондарының тотығуы нәтижесінде бөлініп шыққан иодты натрий тиосульфатының ерітіндісімен титрлеу:



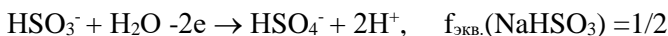
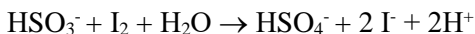
$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\text{e} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$, себебі екі тиосульфат ионы екі электрон жоғалтады.

Сонымен иодометриялық әдісте жұмысшы ерітінділер ретінде иодтың және тиосульфаттың ерітінділері пайдаланылады.

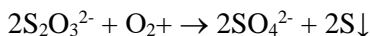
Тиосульфаттың ерітіндісі. Тиосульфаттың химиялық таза кристалды түрін $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ белгілі жағдайда алуға болады. Бірақ тиосульфаттың судағы ерітіндісі тұрақсыз. Мысалы, ол суда еріген көмір қышқыл газымен әрекеттеседі:



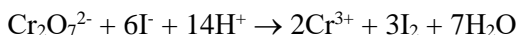
Пайда болған NaHSO_3 иодпен әрекеттескенде:



Тиосульфатқа қарағанда иодтың екі есе артық мөлшері жұмсалады. Осыған байланысты тиосульфаттың иодпен алған титрі артады. Сонымен қатар тиосульфат ерітіндісінің титрі онда ауадан еріген оттегімен әрекеттесуі нәтижесінде де өзгереді:



Осыған байланысты дайындалған тиосульфат ерітіндісінің титрін оншақты күннен кейін ғана бихромат арқылы анықтайды. Бихроматтың дәл нақты мөлшерін суда ерітеді, оған қышқыл ортада калий иодидінің артық мөлшерін құяды. Реакцияласу нәтижесінде бос иодтың бихроматқа эквивалентті мөлшері бөлінеді де:

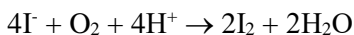


ол әрмен қарай тиосульфатпен титрленеді.

Иодтың ерітіндісі

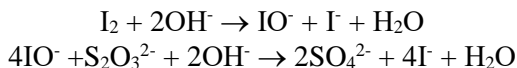
Иодтың судағы ерігіштігі өте аз ($\sim 0,2$ г/л не $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), сондықтан оның концентрациясы белгілі ерітіндісін кристалды химиялық таза иодтың дәл нақты мөлшерін концентрлі KI ерітіндісінде ерітіп дайындайды. Бұл жағдайда ерітіндіде I_3^- комплексінің пайда болуына байланысты иодтың судағы ерігіштігі артады.

Иодтың ерітіндісін салқын жерде, қоңыр, тығыз тығынмен жабылған шыны сауытта сақтайды. Уақыт бойынша иод ерітіндісінің титрін тексеріп тұрған жөн, себебі ұзақ сақтағанда суда еріген оттегімен йодид-иондарының тотығуы нәтижесінде:

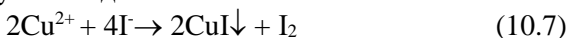


иодтың концентрациясы артады. Иод ерітіндісінің титрін тиосульфат, не арсенит ерітінділерін пайдаланып анықтайды.

Иодометриялық әдісте индикатор ретінде иодпен ашық көк түсті қосылыс беретін крахмал пайдаланылады. Иодометриялық титрлеуді комнаталық температурада және ерітіндінің рН 0-7 аралығында жүргізеді. Сілтілі ортада төмендегі реакциялардың жүруі нәтижесінде титрлеу қиындайды:

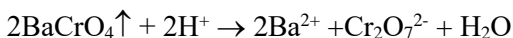


Күшті қышқылды ортада иодид – иондарының ауадағы оттегімен тотығу қаупі туады. Иод ерітіндісімен белгілі жағдайда тікелей As(III), Sb(III), Sn(II), сульфит, күкіртті сутегі т.б. тотықсыздандырғыштарды титрлеуге болады. Иодометриялық жолмен мыс (II) иондарын оның тотықтырғыш қасиетін пайдаланып анықтауға болады:

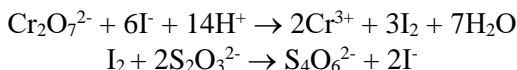


Бөлініп шыққан иодты тиосульфаттың титрі белгілі ерітіндісімен титрлейді.

Сонымен қатар, осы жолмен тотықтырғыш қасиет көрсетпейтін, бірақ аз еритін хроматтар түзетін катиондарды да (барий, қорғасын т.б.) анықтауға болады. Ол үшін анализдейтін катионды хромат түрінде толық тұнбаға түсіреді, тұнбаны сүзіп, жуып, қышқылда ерітеді. Мысалы:



Ерітіндідегі бариға эквивалентті мөлшерде бөлініп шыққан бихромат-иондарын иодометриялық әдіспен анықтайды:



Бұл әдістің бір артықшылығы – йодид иондарымен белгілі стехиометриялық реакцияға қатысатын кез-келген тотықтырғыштарды сутек және металл асқын тотықтары, суда еріген оттегі т.б. анықтауға болады.

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. Тотығу-тотықсыздану реакцияларындағы эквиваленттік фактор қалай анықталады?

2. Тотығу-тотықсыздану титрлеуіндегі титрлеу қисығының секірмелі ауданы (эквивалентті бөлімі) қандай факторларға байланысты болады?

3. Перманганатометриялық титрлеу әдісі неге негізделген?

4. Перманганатометрия мен бихроматометрияның артықшылықтары мен кемшіліктері қандай?

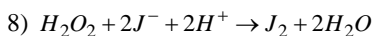
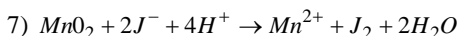
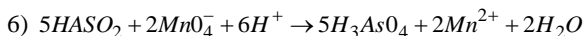
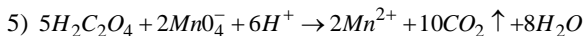
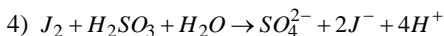
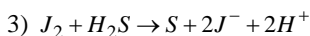
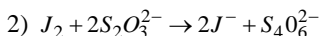
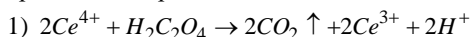
5. Не себепті калий перманганатынан оның дәл массасы бойынша титрленген ерітіндісін дайындау мүмкін емес?

6. Екі валентті темірді калий бихроматымен титрлегенде ерітіндіге фосфор қышқылын қосудың себебі неде?

7. Иодометриялық титрлеуді қандай жағдайларда (температура, қышқылдық және т.б.) жүргізеді?

8. Ұзақ сақтау кезінде тиосульфат ерітіндісі титрінің өзгеруінің себебі неде?

9. Төмендегі реакцияларға қатысатын заттардың эквивалентті факторларын табындар:



10. Перманганатпен тотықтыру реакцияларының қышқыл және сілтілік не бейтарап ортада жүруінде қандай айырмашылық бар? Екі жағдайдағы КМО₄-тің эквивалентті факторын табындар.

11. Тотығу-тотықсыздану титрлеу қисығының эквивалентті бөлімі алғашқы ерітінділердің концентрациясына, ерітіндінің рН-на, тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыштың стандартты потенциалдарының айырымына қалай байланысты?

12. Келтірілген жағдайлардағы: 1) 0,100 М Н₂С₂О₄ 0,02М КМnО₄ (рН 0,0); 2) 0,100 М Н₂С₂О₄ 0,020 М КВrО₃ (рН 0,0) титрлеудің қайсысының эквивалентті бөлімі көп? Неге көп?

13. Fe^{2+} иондарын $KMnO_4$ ерітіндісімен титрлегенде ерітіндіге PO_4^{3-} , не F^- иондарын қосса титрлеу қисығының эквивалентті бөлімі қалай өзгереді?

14. HNO_2 ерітіндісін бірдей қышқылдықта 0,020 М $KMnO_4$ не 0,020 М $KClO_3$ –пен титрлегенде қай жағдайда титрлеудің эквивалентті бөлімі көп?

15. Cu^{2+}/Cu^+ және $J_2/2J^-$ жұптарының тотығу-тотықсыздану стандартты потенциалдарына қайшы $2Cu^{2+} + 4J^- \rightarrow 2CuJ \downarrow + J_2$ реакция неге солдан оңға қарай жүреді?

16. Тотығу-тотықсыздану әдістерінде эквивалентті нүктені қалай анықтайды? Нақтылы мысал келтіріңдер.

17. Тотығу-тотықсыздану әдістерінде пайдаланылатын спецификалық индикаторлар мен тотығу-тотықсыздану индикаторларының айырмашылығы неде?

18. Тотығу-тотықсыздану индикаторларын қалай таңдап алады? Нақты мысал келтіріңдер.

19. Системаның эквивалентті нүктесінің потенциалы 1,05 В. Эквивалентті нүктені анықтауға қандай индикатор сәйкес?

20. Қандай реакциялар автокатализді реакциялар деп аталады? Мысал келтіріңдер.

21. Неге қымыздық қышқылын перманганатпен титрлегенде оның алғашқы тамшысының бояуы өте баяу жойылады, ал $KMnO_4$ – ті әрмен қарай қосқанда бояуы тез жойылады? $KMnO_4$ – тің алғашқы тамшысы тез түссіздену үшін не жасау керек?

22. Қандай реакциялар индуцирленген деп аталады? Қатарласа тотығу реакциясын қалай түсіндіруге болады?

23. Fe^{2+} -ні перманганатпен тұзқышқылды ортада титрлегенде Cl^- - иондарының тотығуын қалай түсіндіруге болады?

24. Титрлеуге пайдаланатын заттарды алдын-ала тотықсыздандыру жолдары? Пайдаланатын тотықсыздандырғыштар қандай шарттарға жауап берулері керек?

25. Мына титрлеулердің титрлеу қисығын салып, индикаторын таңдап алыңыздар:

- 1) 0,100 М $FeSO_4$ 0,100 М $Ce(SO_4)_2$;
- 2) 0,100 М $FeSO_4$ 0,05 М NH_4VO_3 (pH 0,0);
- 3) 0,100 М $FeSO_4$ 0,020 М $KBrO_3$ (pH 1,0);
- 4) 0,50 М $FeSO_4$ 0,010 М $K_2Cr_2O_7$ (pH 1,0);
- 5) 0,050 М HNO_2 0,020 М $KClO_3$ (pH 0,0);
- 6) 0,030 М $S8Cl_3$ 0,050 М $KBrO_3$ (pH 0,0);
- 7) 0,100 М $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,020 М $KMnO_4$ (pH 1,0).

26. Төмендегі қоспалардың ерітінділеріндегі потенциалды есептеңдер, керекті жағдайда ерітіндінің pH 0,0 деп алыңдар:

- 1) 50,00 мл 0,100 М $TiCl_3$ +25,00 мл 0,200 М $SnCl_2$;
- 2) 25,00 мл 0,050 N KNO_2 +20,00 мл 0,050 М $KMnO_4$;
- 3) 20,00 мл 0,020 N J_2 +22,00 мл 0,020 М $Na_2S_2O_3$;
- 4) 20,00 мл 0,020 N KJO_3 +20,00 мл 0,020 М $SnCl_2$.

27. Бір молярлы $H_2C_2O_4$ және $KMnO_4$ ерітінділерінің эквивалентінің молярлы концентрациясын есептендер.

28. а) 500,0 мл 0,050 N; б) 500,0 мл $T_{KMnO_4/Fe} = 0,059320$ г/мл перманганаттың ерітінділерін дайындауға сәйкес $KMnO_4$ массасын табындар.

29. $T_{KMnO_4} = 0,004250$ ерітіндісін алу үшін 500,0 мл $T_{KMnO_4/Fe} = 0,002800$ ерітіндісіне 0,500 М (1/5) $KMnO_4$ – тің қандай көлемін құю керек?

30. $T_{K_2Cr_2O_7} = 0,003822$ ерітіндісін алу үшін 500,0 мл 0,100 М (1/6) $K_2Cr_2O_7$ ерітіндісін қандай көлемге дейін сұйылту керек?

31. а) 500,0 мл 0,020 М; б) 200,0 мл $T_{Na_2S_2O_3} = 0,006432$ г/мл тиосульфаттың ерітіндісін дайындау үшін $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ тұзының қандай массасын алу керек?

32. Күкірт қышқылды ортада 20,00 мл $FeSO_4$ ерітіндісін титрлеуге 22,50 мл 0,100 М (1/6) $K_2Cr_2O_7$ жұмсалды. Дәл 0,050 М темір сульфаты ерітіндісін дайындау үшін 200,0 мл $FeSO_4$ ерітіндісіне қанша су құю керек?

33. Құрамында 1,09% марганці бар 0,2548 г. болатты ерітіп, марганецті MnO_4^- – ке дейін тотықтырды. Пайда болған MnO_4^- ионын титрлеуге 18,50 мл Na_3AsO_3 ерітіндісі жұмсалды. Na_3AsO_3 ерітіндісінің эквивалентінің молярлы концентрациясын және оның марганец арқылы титрін есептендер.

34. Сәйкестік өңдеуден кейін темір(II) – ні титрлеуге 20,00 мл 0,100 М $KMnO_4$ ерітіндісін жұмсау үшін құрамында 60,0% Fe_2O_3 бар руданың қандай массасын алу керек?

35. Қышқыл ортадағы KI ерітіндісіне 20,00 мл 0,110 N $KMnO_4$ ерітіндісі құйылды, бөлініп шыққан иод 25,90 мл $Na_2S_2O_3$ ерітіндісімен титрленді. $Na_2S_2O_3$ ерітіндісінің эквивалентінің молярлы концентрациясын есептендер.

36. 0,5600 г техникалық натрий сульфитінен 200,0 мл ерітінді дайындалды. Осы ерітіндінің 20,00 мл титрлеуге 16,20 мл иод жұмсалды $T_{I_2/As_2O_3} = 0,002473$. Үлгідегі Na_2SO_3 – тің массалық үлесін (%) табындар.

37. 0,1000 г. темір оксиді ерітіліп, темір Fe^{2+} – ке дейін тотықсыздандырылды, оны титрлеуге 12,61 мл 0,099 М (1/6) $K_2Cr_2O_7$ ерітіндісі жұмсалады. Анализдеген заттың құрамында темірдің қай оксиді FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_3 болғаны?

38. 0,1510 г. техникалық $KClO_3$ еріген ерітіндіге 100,00 мл 0,098 М (1/2) $Na_2C_2O_4$ ерітіндісі құйылды, оның артық мөлшері 22,60 мл 0,114 М (1/5) $KMnO_4$ – пен титрленді. Үлгідегі $KClO_3$ – тің массалық үлесін (%) есептендер.

39. Пирролизиттің массасы 0,4000 г. үлгісі құрамында 0,6000 г. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ бар күкірт қышқылымен өңделді, қымыздық қышқылының артық мөлшерін титрлеуге 23,26 мл 0,113 М (1/5) $KMnO_4$ жұмсылды. Үлгідегі MnO_2 – нің массалық үлесін (%) есептендер.

40. Құрамында 65,00% MnO_2 бар үлгіні 50,00 мл 0,100 М (1/2) $H_2C_2O_4$ ерітіндісімен әрекеттестіргеннен кейін артық қалған қымыздық қышқылын 25,00 мл $KMnO_4$ ерітіндісімен титрлеу үшін үлгінің қанша массасы қажет? 1,00 мл $KMnO_4$ 1,05 мл $H_2C_2O_4$ – пен әрекеттеседі.

41. Болаттың 1,2430 г. ерітілгеннен кейін хром $Cr_2O_7^{2-}$ – қа дейін тотықтырылды. Ерітіндіге 35,00 мл Мор тұзы құйылды, Fe^{2+} - тің артық мөлшері 16,12 мл $KMnO_4$ ерітіндісімен титрленді. $T_{KMnO_4} = 0,001510$ 20,00 мл Мор тұзы 42,10 мл $KMnO_4$ –пен әрекеттеседі. Болаттағы хромның массалық үлесін (%) есептендер.

42. Құрамында мыс бар 0,6215 г. руда ерітілді (Cu^{2+}). Осы ерітіндіге KI қосылды, бөлініп шыққан иодты титрлеуге 18,23 мл натрий тиосульфаты жұмсалды ($T_{Na_2S_2O_3/Cu} = 0,006208$). Рудадағы мыстың массалық үлесін есептендер.

43. Құрамында қорғасын бар ерітіндіден қорғасын $PbCrO_4$ түрінде тұнбаға түсірілді. Тұнба сүзіліп, жуылып, қышқылда ерітілді және оған артық мөлшерде KI қосылды. Бөлініп шыққан иодты титрлеуге 21,50 мл 0,101 М $Na_2S_2O_3$ ерітіндісі жұмсалды. Алғашқы ерітіндіде неше грамм қорғасын болған?

44. Күкірт қышқыл ортасында (рН 0,0) V(III) ерітіндісін бихроматпен титрлеудің индикаторлық қатесін табындар: а) ферроин түсінің ауысу аралығы ($E^0 \pm 0,06$)В; б) дифениламин түсінің ауысу аралығы ($E^0 \pm 0,03$)В.

45. $FeSO_4$ ерітіндісін 2М H_2SO_4 ортасында $KMnO_4$ ерітіндісімен титрлеудің индикаторлық қатесін есептендер: а) ферроин түсінің ауысу аралығы ($E^0 \pm 0,06$)В; б) дифениламин түсінің ауысу аралығы ($E^0 \pm 0,03$)В.

Тест тапсырмалары

1. Тотығу-тотықсыздану титрлеуінің эквивалентті нүктесінде жүйенің потенциалы төмендегі теңдікпен анықталады:

$$1) E = \frac{n_A E_A^0 + n_B E_B^0}{n_A n_B}; \quad 2) E = \frac{n_B E_A^0 + n_A E_B^0}{n_A n_B}; \quad 3) E = \frac{n_A E_A^0 + n_B E_B^0}{n_A + n_B};$$

$$4) E = \frac{n_B E_A^0 + n_A E_B^0}{n_A n_B}; \quad 5) E = \frac{n_B E_A^0 + n_A E_B^0}{n_A n_B};$$

2. Fe^{2+} -иондарын перманганометриялық әдіспен анықтауда Циммерман-Рейнгард қоспасы қолданылады. Оның құрамы қандай?
 - 1) H_2SO_4 ; H_3PO_4 .
 - 2) H_2SO_4 ; H_3PO_4 ; MnSO_4 .
 - 3) H_3PO_4 ; MnSO_4 .
 - 4) H_2SO_4 ; MnSO_4 .
 - 5) H_2SO_4 ; KMnO_4 ; H_3PO_4 .
3. Мыс (II)-иондарын иодометриялық әдіспен анықтау қандай титрлеу тәсіліне жатады:
 - 1) тура;
 - 2) кері;
 - 3) жанама;
 - 4) орынбасу;
 - 5) тұндыру.
4. Төмендегі қосылыстардың қайсысын KMnO_4 -ті стандарттауда бастапқы стандарт ретінде пайдалануға болмайды?
 - 1) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
 - 2) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 - 3) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 - 4) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
 - 5) $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
5. Төмендегі қосылыстардың қайсысын $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ тұзын стандарттауда бастапқы стандарт ретінде пайдалануға болады?
 - 1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
 - 2) KMnO_4 ;
 - 3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
 - 4) KNO_3 ;
 - 5) KNO_2 .
6. Темірді дифениламин индикаторын қолданып хроматометриялық анықтауда ерітіндіге фосфор қышқылын не үшін қосады?
 - 1) үш валентті темір қосылыстарын түссіздендіру үшін;
 - 2) үш валентті хром иондарын комплекске байланыстыру үшін;
 - 3) хроматтың тотығу-тотықсыздану потенциалын жоғарылату үшін;
 - 4) $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Fe}(\text{II})$ жүйесінің тотығу-тотықсыздану потенциалын төмендету үшін;
 - 5) дұрыс жауабы жоқ.
7. Cl^- -ионының перманганатпен $\text{Fe}(\text{II})$ -иондары қатысында тотығуы қосарланған (индуцирленген) реакцияға жатады. Берілген реакцияда қандай заттар актор, индуктор және акцептор рольдерін атқарады?
 - 1) KMnO_4 – индуктор, $\text{Fe}(\text{II})$ – актор, Cl^- – акцептор;
 - 2) KMnO_4 – акцептор, Fe – актор, Cl^- – индуктор;

- 3) KMnO_4 – актор, Fe – акцептор, Cl^- – индуктор;
 4) KMnO_4 – акцептор, Fe (II) – индуктор, Cl^- – актор;
 5) KMnO_4 – актор, Fe (II) – индуктор, Cl^- – акцептор.
8. Тотығу-тотықсыздану индикаторы түсінің ауысу аралығы қайсы қатынаспен анықталады?
- 1) $E = E_{\text{Ind}}^0 + 0,059$; 2) $E = E_{\text{Ind}}^0 - \frac{0,059}{n}$; 3) $E = E_{\text{Ind}}^0$;
 4) $E = E_{\text{Ind}}^0 \pm \frac{0,059}{n}$; 5) $E = E_{\text{Ind}}^0 \pm 1$.
9. Fe(II) ерітіндісі бихромат ерітіндісімен 90% титрленгенде жүйе потенциалын қайсы теңдеумен есептеуге болады?
- 1) $E = 0,77 + 0,058 \lg \frac{10}{90}$;
 2) $E = 0,77 + 0,058 \lg \frac{90}{10}$;
 3) $E = 1,4 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{10}{90}$;
 4) $E = 1,4 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{90}{10}$;
 5) $E = 1,4 + \frac{0,058 \cdot 10}{6} \lg C_{\text{H}^+} + \frac{0,058}{6} \lg \frac{10}{90}$.
10. Тотығу-тотықсыздану титрлеу қисығы қандай координаттарда салынады?
- 1) $E - C$ (C – титрант концентрациясы);
 2) $E - t$ (t – уақыт);
 3) $E - V_{\text{титрант}}$;
 4) $E^0 - V_{\text{тотықтырғыш}}$;
 5) $E^0 - V_{\text{тотықсыздандырғыш}}$.
11. Қандай жағдайда тотығу-тотықсыздану титрлеу қисығы эквиваленттік нүктеге симметриялы болады?
- 1) $n_1 = n_2$ (n_1, n_2 – электрондар саны);
 2) $n_1 > n_2$;
 3) $n_1 < n_2$;
 4) рН мәні потенциал шамасына әсер етпейтін болса;
 5) тотығу-тотықсыздану титрлеу қисығы әрқашан да эквиваленттік нүктеге симметриялы.
12. Тотығу-тотықсыздану титрлеу қисығы ауытқу ауданының шамасы (биіктігі) немен анықталады?
- 1) тотығу-тотықсыздану жұптарының E^0 мәндері айырымымен;
 2) тотығу-тотықсыздану жұптарының E^T мәндері айырымымен;
 3) тотығу-тотықсыздану реакциясының жылдамдығымен;

- 4) жүйеде тепе-теңдік орнау жылдамдығымен;
 5) дұрыс жауап келтірілмеген.
13. Егер де титрлеуде $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \leftrightarrow \text{Red}_2 + \text{Ox}_1$ реакциясы орын алса, онда жүйенің эквивалентті нүктеге дейінгі потенциалын есептеуде қандай теңдеуді қолдану керек?

$$1) E = \frac{n_2 E_1^0 + n_1 E_2^0}{n_1 + n_2}; \quad 2) E = E_2^0 + \frac{0,058}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]};$$

$$3) E = E_1^0 + \frac{0,058}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}; \quad 4) E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}; \quad 5) E = E^0_{\text{Ox}} \square$$

E^0_{Red} .

14. Егер де титрлеуде $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \leftrightarrow \text{Red}_2 + \text{Ox}_1$ реакциясы орын алса, онда жүйенің эквивалентті нүктеден кейінгі потенциалын есептеуде қандай теңдеуді қолдану керек?

$$1) E = \frac{n_2 E_1^0 + n_1 E_2^0}{n_1 + n_2}; \quad 2) E = E_2^0 + \frac{0,058}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]};$$

$$3) E = E_1^0 + \frac{0,058}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}; \quad 4) E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}; \quad 5) E = E^0_{\text{Ox}} \square E^0_{\text{Red}}$$

15. Индуктордың катализатордан айырмашылығы неде?

- 1) индуктор аралық қосылыстар түзілуге қатысады және бұл қатысу циклді сипатта болады;
- 2) индуктор бірінші (бастапқы) реакцияға қатысады және қайтадан бастапқы қалпына келмейді;
- 3) индуктор екінші реакцияға қатысады және қайтадан бастапқы қалпына келеді;
- 4) индуктор мен катализатор арасында айырмашылық жоқ;
- 5) дұрыс жауап келтірілмеген.

16. Темір(II) ионын перманганометрлік анықтауда Рейнгард-Циммерман қоспасы құрамындағы H_2SO_4 қандай роль атқарады?

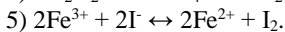
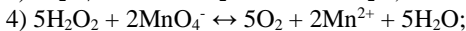
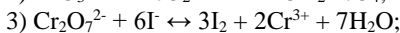
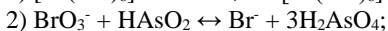
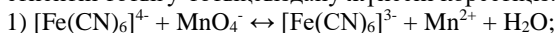
- 1) қышқылдық орта жасайды;
- 2) Mn(II) -ионын комплекске байланыстырады;
- 3) алғашқы реакцияны $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ жылдамдатады;
- 4) хлорид-иондарының тотығу жылдамдығын азайтады;
- 5) бөгде иондарды комплекске байланыстырады.

17. Бейтарап және әлсіз негізді орталарда жүретін реакциялар үшін калий перманганатының эквивалентті массасы қалай есептеледі?

$$1) \frac{M(\text{KMnO}_4)}{2}; \quad 2) \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3}; \quad 3) \frac{M(\text{KMnO}_4)}{4};$$

$$4) \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5}; \quad 5) \frac{M(\text{KMnO}_4)}{6}.$$

18. Потенциалы шамасына сутек ионы концентрациясының өзгеруі әсер етпейтін тотығу-тотықсыздану жүйесін көрсетіңіз:



19. Fe(II) ерітіндісі KMnO_4 ерітіндісімен титрленгенде эквивалентті нүктедегі потенциалдың шамасы қай теңдеумен есептеледі?

1)
$$E = \frac{E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 5 \cdot E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}}{6} + 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+]^8$$

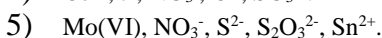
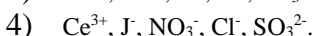
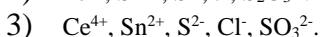
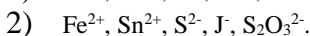
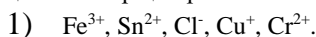
2)
$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

3)
$$E = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

4)
$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

5)
$$E = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

20. Перманганатометрлік әдіспен тура титрлеп анықтауға болатын қосылыстар қатарын белгілеңіз:

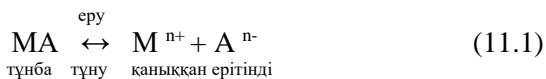


ТҰНБАҒА ТҮСІРУ ЖӘНЕ НАШАР ЕРИТІН ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ЕРІГІШТІГІ

11.1. Тұнба мен ерітіндінің арасындағы тепе – теңдік. Ерігіштік көбейтіндісі

Химиялық реакциялардың негізгі бір аналитикалық әсері – тұнбалар пайда болуы. Тұнбалар, әсіресе түсті болса, көзбен жақсы көрінеді. Тұнба алу реакциялары заттарды бөлуге пайдаланылады. Тұнба түсу процесін сандық жолмен сипаттауға болады: тұнбаның массасын анықтау гравиметриялық анализ, не анықтайтын затты түгел тұнбаға түсіруге кеткен стандартты реактивтің көлемін анықтау – титриметриялық анализ. Осының бәрі тұнба алу реакцияларын заттарды ашуға, анықтауға және бөлуге пайдалануға мүмкіншілік береді.

Тұнба түзілгенде гетерогенді екі фазалы «ерітінді – тұнба» жүйесі пайда болады. Негізгі заңдылықтар кристалдық торы иондардан тұратын нашар еритін электролиттерге қорытып шығарылған. Мұндай жүйедегі тепе теңдікке:



әрекеттесуші массалар заңы қолданылады:

$$K = \frac{a_{M^{n+}} \cdot a_{A^{n-}}}{a_{MA}} \quad (11.2)$$

Қатты фазаның активтігін бірге тең деп есептесе:

$$K \cdot a_{MA} = EK^T = a_{M^{n+}} \cdot a_{A^{n-}}$$

Тұну және еру жылдамдықтары теңескенде нашар еритін электролиттің қаныққан ерітіндісіндегі иондардың концентрацияларының (активтіктерінің) көбейтіндісі белгілі температура мен қысымда тұрақты мән. Бұл константаны термодинамикалық ерігіштік көбейтіндісі деп атайды – EK^T .

$$EK^T = a_{M^{n+}} \cdot a_{A^{n-}} \quad (11.3)$$

(11.3) теңдігі тек артық мөлшердегі ерімеген қатты затпен тепе – теңдікте болған қаныққан ерітіндіге пайдаланылады.

$$EK^T = [M^{n+}] \cdot [A^{n-}] \cdot f_{M^{n+}} \cdot f_{A^{n-}} = EK^K \cdot f_{M^{n+}} \cdot f_{A^{n-}}$$

$$EK^K = \frac{EK^T}{f_{M^{n+}} \cdot f_{A^{n-}}} \quad EK^K = [M^{n+}] \cdot [A^{n-}] \quad (11.4)$$

EK^K – концентрациялы ерігіштік көбейтіндісі Бұл мәнді тек $\mu \rightarrow 0$, $f_{M^{n+}} = f_{A^{n-}} \rightarrow 1$ болғанда ғана пайдалануға болады.

Егер тұнба түзілуімен қатар бәсекелес реакциялар жүретін болса шартты ерігіштік көбейтіндісі қорытылады:

$$EK^u = C_{M^{n+}} \cdot C_{A^{n-}} = [M^{n+}] \cdot [A^{n-}] / \alpha_{M^{n+}} \cdot \alpha_{A^{n-}} =$$

$$= EK^K / \alpha_{M^{n+}} \cdot \alpha_{A^{n-}} = EK^T / \alpha_{M^{n+}} \cdot \alpha_{A^{n-}} \cdot f_{M^{n+}} \cdot f_{A^{n-}} \quad (11.5)$$

Жалпы жағдайда тұнбаның құрамы $M_m A_n$ болса

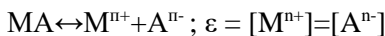
$$EK^T = a^m_{(M^{n+})} \cdot a^n_{(A^{m-})} =$$

$$= [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^{n+} \cdot f^m_{(M^{n+})} \cdot f^n_{(A^{m-})} \quad (11.6)$$

$$EK^K = EK^T / f^m_{(M^{n+})} \cdot f^n_{(A^{m-})}; \quad EK^K = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \quad (11.7)$$

$$EK^{III} = a^M(M^{n+}) \cdot a^n(A^{m-}) / \alpha_{M^{n+}}^m \cdot \alpha_{A^{m-}}^n \cdot f^m(M^{n+}) \cdot f^n(A^{m-})$$

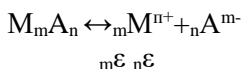
(11.4), (11.7) теңдіктерінен ерігіштік көбейтіндісі мен заттың молярлы ерігіштігінің (ε) арасындағы байланысты табуға болады:



(11.4) теңдігінен:

$$\mathcal{E} = \sqrt{EK^K} \quad (11.8)$$

Тұнбаның құрамы $M_m A_n$ болғанда:



$$EK^K = (m\varepsilon)^m \cdot (n\varepsilon)^n = m^m \cdot n^n \cdot \varepsilon^{(m+n)}$$

$$\mathcal{E} = {}^{(m+n)}\sqrt{\frac{EK^K}{m^m \cdot n^n}} \quad (11.9)$$

(11.8), (11.9) теңдіктері тұнбаның таза судағы ерігіштігін есептеуге мүмкіншілік береді, яғни табылған ерігіштік тек температура мен қысымға байланысты $\mathcal{E} = f(t^\circ, P)$. Бұл жағдайда активтік коэффициенттері бірге тең, ал пайда болған иондар қосымша реакцияларға қатыспайды деп есептеледі.

Мысалы, 25°C –да 500 мл суда неше грамм кальций фосфаты ериді?

$$EK(Ca_3(PO_4)_2) = 2,0 \cdot 10^{-29}$$



Тұздың еріген ε моль мөлшерінен 3ε моль Ca^{2+} және 2ε моль PO_4^{3-} пайда болады:

$$[Ca^{2+}] = 3\varepsilon; [PO_4^{3-}] = 2\varepsilon; EK = (3\varepsilon)^3 \cdot (2\varepsilon)^2 = 3^3 \cdot \varepsilon^3 \cdot 2^2 \cdot \varepsilon^2 = 3^3 \cdot 2^2 \cdot \varepsilon^5$$

$$\varepsilon = \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{108}} = 10^{-6} \text{ моль / л}$$

$$\varepsilon_{z/1000,мл} = 10^{-6} \text{ моль / л} \cdot 310,2 \text{ г / моль} = 3,10 \cdot 10^{-4} \text{ г / л}$$

$$\varepsilon_{z/500,мл} = 3,10 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \frac{1}{2} = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

Тұнбаның ерігіштігі күшті электролиттің ерітіндісінде артады. Бұл құбылыс ерітіндінің иондық күшінің артуына байланысты, ол «тұзды эффект» деп аталады. $\mu \neq 0$, $f < 1$, (11.3), (11.6) теңдіктерінен:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK^T}{f_{\pm}^2}}, \quad \varepsilon = (m+n) \sqrt{\frac{EK^T}{m^m \cdot n^n \cdot f_{M^{n+}}^m \cdot f_{A^{m-}}^n}}$$

Тұнбаның ерігіштігіне ерітіндінің иондық күшіне байланысты иондардың активтік коэффициенті әсер етеді $\varepsilon = f$ ($t\theta$, P , μ).

Мысалы, 25°C –да 500 мл 0,1М NaNO₃ ерітіндісінде неше грамм кальций фосфаты ериді?

Алдымен NaNO₃ ерітіндісінің иондық күшін тауып аламыз:

$$\mu = \frac{1}{2} ([Na^+] \cdot 1^2 + [NO_3^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2} \cdot (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$$

Кестеден осы иондық күшке сәйкес Ca²⁺ және PO₄³⁻ иондарының активтік коэффициенттері $f(Ca^{2+})=0,33$, $f(PO_4^{3-})=0,08$.

$$\varepsilon = \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{108 \cdot 0,33^3 \cdot 0,08^2}} = 10^{-5} \text{ моль / л}$$

$$\varepsilon_{z/500,мл} = 310,2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{2} = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ г} ,$$

яғни кальций фосфатының 0,1М NaNO₃ ерітіндісіндегі ерігіштігі таза судағымен салыстырғанда 10 есе артады.

Егер ерітіндіде бәсекелес бөгде реакциялар жүретін болса ($a \neq 1$, $a < 1$), тұнбаның ерігіштігі бәсекелес реакцияның коэффициенттеріне де тәуелді болады $\varepsilon = f(t\Theta, P, f, \alpha)$:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK^T}{f_{\pm}^2 \cdot \alpha_{M^{n+}} \cdot \alpha_{A^{n-}}}} \quad \varepsilon =$$

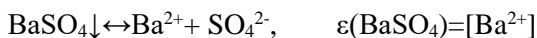
$$= {}^{(m+n)}\sqrt{\frac{EK^T}{m^m \cdot n^n \cdot f_{M^{n+}}^m \cdot f_{A^{n-}}^n \cdot \alpha_{M^{n+}}^m \cdot \alpha_{A^{n-}}^n}} \quad (11.10)$$

Тұнбаның ерігіштігіне бәсекелес реакциялардың әсерін төменде қарастырамыз.

11.2. Тұнбаға түсіру жағдайлары

Гетерогенді тұнба түзілу және еру тепе – теңдігінің константасы – ЕК-мәнін пайдаланып тұнба пайда болу процесін реттеуге болады. Тұнба алу үшін ерітіндідегі тұнба түзетін иондардың концентрацияларының көбейтіндісі (ИК) ЕК-нен көп болуы керек ИК>ЕК. Бұл жағдайда ерітінді аса қаныққан болады, тұнба аса қаныққан ерітіндіден қаныққан ерітінді пайда болғанша түседі, яғни ИК= ЕК. Тепе – теңдік орнағаннан кейін тұнбаның пайда болуы тоқталады. Сондықтан тұнбаның толық түсуіне тұнбаға түсіргіштің мөлшері әсер етеді. Тұнбаны толық түсіру үшін тұнбаға түсіргіштің артық мөлшерін қосу керек, бұл жағдайда ИК көбейеді. Тәжірибеде тұнбаға түсіргіштің – 1,5 есе ғана артық мөлшерін қосады, одан артық мөлшері керісінше тұнбаның ерігіштігін арттыруы мүмкін. Оның себептері: 1) «тұзды эффектң құбылысын әсері; 2) бәсекелес комплекс түзу реакциясының жүруі. Келтірілген себептер концентрациялық ерігіштік көбейтіндісінің термодинамикалық ерігіштік көбейтіндісіне қарағанда артуына (ЕК^к>ЕК^т), соған байланысты тепе-теңдіктің тұнбаның еру жағына қарай ығысуына әкеп соғады.

Мысалы, барий сульфатының 0,01M Na₂SO₄ ерітіндісіндегі молярлы ерігіштігін табайық. $EK(\text{BaSO}_4)=[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]=1,1 \cdot 10^{-10}$.



Ерітіндідегі SO₄²⁻ анионы BaSO₄ тұнбасы пен Na₂SO₄ -тен пайда болады:

$[\text{SO}_4^{2-}]=0,01+[\text{Ba}^{2+}]$; $[\text{SO}_4^{2-}]$ мәнін EK-нің теңдігіне қояық: $[\text{Ba}^{2+}] \cdot (0,01+[\text{Ba}^{2+}])=1,1 \cdot 10^{-10}$. Барий иондарының дәл концентрациясын табу үшін квадратты теңдікті шешу керек. Тұнбаның нашар ерітіндігін еске алып ($[\text{Ba}^{2+}] \leq 0,01$) теңдіктің жуық шешімін табуға болады:

$$[\text{SO}_4^{2-}]=0,01; [\text{Ba}^{2+}] \cdot 0,01=1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$\varepsilon(\text{BaSO}_4)=[\text{Ba}^{2+}]=1,1 \cdot 10^{-10}/10^{-2}=1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

BaSO₄-тің таза судағы ерігіштігін тапсақ:

$$\varepsilon_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Атлас (SO₄²⁻) ионның қатысында BaSO₄-тің ерігіштігі жуық мәнмен 3000 есе азаяды.

BaSO₄-тің ерігіштігін ерітіндінің иондық күшін еске алып есептесек:

$$J = \frac{1}{2} (2[\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2) = \frac{1}{2} \cdot (2 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-2}) = 0,03$$

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,54; \quad [\text{Ba}^{2+}] \cdot 0,01 = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{(0,54)^2}$$

$$\varepsilon(\text{BaSO}_4)=[\text{Ba}^{2+}]=3,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

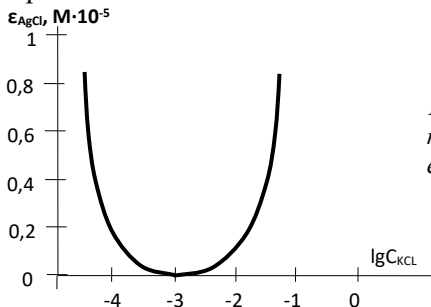
BaSO₄-тің ерігіштігі 3 еседей артады.

Көптеген тұнбалар оның құрамына кіретін ионның біреуімен ерітінді комплекс түзуі мүмкін. Мысалы, күмістің хлориді хлорид иондарының артық мөлшерінде шамамен AgCl₂⁻,

AgCl_3^{2-} т.б. хлоридті комплекстер түзеді, бұл комплекстер еритін болғандықтан AgCl тұнбасының ерігіштігі артады. (11.10)

теңдігінен
$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK}{f \pm^2 \cdot \alpha_{\text{Ag}^+}}}$$

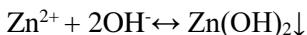
11.1 – суретте күміс хлориді ерігіштігінің ерітіндідегі калий хлориді концентрациясының логарифміне тәуелділігі келтірілген.



11.1 – сурет. Күміс хлоридінің калий хлориді ерітіндісіндегі ерігіштігі

Ерекше назар аударатын заттар амфотерлі гидроксидтер. Мысалы, алюминий, мырыш гидроксидтері алғашқыда тұнбаға түседі, ал гидроксид иондарын артық қосқанда алюминий мен мырыштың гидроксокомплекстері түзіліп тұнба ериді.

Мырышқа сәйкес тепе теңдіктер былай жазылады:



Егер тұнбаға түсіруші ретінде әлсіз қышқылдардың аниондары пайдаланылса (S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} т.б.), тұнбаның толық түсу – түспеуі ерітіндінің рН-на байланысты. Мысалы, сульфидтер мен фосфаттардың әртүрлі рН-та тұнбаға түсуін қарастырайық.

Бөлме температурасында күкіртті сутегінің қаныққан ерітіндісінің концентрациясы 0,1 моль/л шамасында. (5.40) теңдігінен:

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{C_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{K_{A,1} \cdot K_{A,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot K_{A,1} + K_{A,1} \cdot K_{A,2}}, \quad \text{осыдан}$$

$$[S^{2-}] = \frac{C_{H_2S} \cdot K_{A,1} \cdot K_{A,2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot K_{A,1} + K_{A,1} \cdot K_{A,2}}, \quad (11.11)$$

$$C(H_2S) = 0,1 \text{ моль/л}, K_{A,1} = 8,9 \cdot 10^{-8}, K_{A,2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{A,1} \cdot K_{A,2} = K^*(H_2S) = 1,1 \cdot 10^{-20}$$

Ерітіндінің рН 1 сәйкес 0,1М CdSO₄ және FeSO₄ ерітінділерінен қаныққанша күкіртті сутегін жіберсек, кадмий мен темірдің сульфидтері тұнбаға түсе ме?

$$EK_{CdS} = 7,9 \cdot 10^{-27}; EK_{FeS} = 5,1 \cdot 10^{-18}$$

Алдымен келтірілген рН-тағы иондардың концентрациясын табамыз. (11.11) теңдігінен:

$$[S^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 1,1 \cdot 10^{-20}}{(10^{-1})^2 + 8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-1} + 1,1 \cdot 10^{-20}} = 1,1 \cdot 10^{-19} M$$

Енді ИК-ні табамыз да, ЕК-мен салыстырамыз.

$$[Cd^{2+}] = 10^{-1} M; [Fe^{2+}] = 10^{-1} M.$$

$$ИК = [Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 10^{-1} \cdot 10^{-19} = 10^{-20}; ИК \gg EK; 10^{-20} \gg 7,9 \cdot 10^{-27}.$$

CdS тұнбаға түседі.

$$ИК = [Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 10^{-1} \cdot 10^{-19} = 10^{-20}; ИК < EK; 10^{-20} \gg 5,1 \cdot 10^{-18}.$$

FeS тұнбаға түспейді.

FeS қандай рН -та тұнбаға толық түседі деген сұрақты қарастырайық. Тұнбаға түсіретін ионның ерітіндіде 10⁻⁶ моль/л, не одан аз мөлшері қалса, онда ол тұнбаға толық түсті деп есептеледі.

$$EK_{FeS} = 5,1 \cdot 10^{-18} [S^{2-}] = \frac{5,1 \cdot 10^{-18}}{10^{-6}} = 5,1 \cdot 10^{-12} M \quad (11.11)$$

теңдігінен:

$$5,1 \cdot 10^{-12} = \frac{1,1 \cdot 10^{-21}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot 8,9 \cdot 10^{-8} + 1,1 \cdot 10^{-20}},$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1,1 \cdot 10^{-21}}{5,1 \cdot 10^{-12}} = 2 \cdot 10^{-10}, \quad [H_3O^+] = 1,4 \cdot 10^{-5}; \text{ рН} = 4,90$$

Темір сульфидін толық тұнбаға түсіру үшін ерітіндінің рН 5, не одан көп болуы керек. Осыдан кез-келген сульфидтерді толық тұнбаға түсіруге қажет ерітіндінің рН есептеп шығаратын жалпы теңдік алуға болады:

$$\frac{EK}{[M^{2+}]} = \frac{K_{H_2S}^{жс} \cdot C_{H_2S}}{[H_3O^+]^2}; \quad [H_3O^+]^2 = \frac{K_{H_2S}^{жс} \cdot C_{H_2S} \cdot [M^{2+}]}{EK}.$$

Сол сияқты үш негізді фосфор қышқылына (5.44) теңдігінен:

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_{H_3PO_4}} = \frac{K_{A,1} \cdot K_{A,2} \cdot K_{A,3}}{[H_3O^+]^3 + K_{A,1} \cdot [H_3O^+]^2 + K_{A,1} \cdot K_{A,2} \cdot [H_3O^+] + K_{A,1} \cdot K_{A,2} \cdot K_{A,3}},$$

$$[PO_4^{2-}] = \frac{C_{H_3PO_4} \cdot K_{A,1} \cdot K_{A,2} \cdot K_{A,3}}{[H_3O^+]^3 + K_{A,1} \cdot [H_3O^+]^2 + K_{A,1} \cdot K_{A,2} \cdot [H_3O^+] + K_{A,1} \cdot K_{A,2} \cdot K_{A,3}},$$

$$K_{a,1} = 7,6 \cdot 10^{-3}; K_{a,2} = 6,2 \cdot 10^{-8}, K_{a,3} = 4,4 \cdot 10^{-13}$$

рН 3 болғанда 1М Н₃Р₄ ерітіндісіндегі Р₄³⁻ анионының концентрациясын табайық:

$$[PO_4^{2-}] = \frac{7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 4,4 \cdot 10^{-13}}{(10^{-3})^3 + 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{-3})^2 + 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} + 2,1 \cdot 10^{-22}} =$$

$$= \frac{2,1 \cdot 10^{-22}}{10^{-9} + 7,6 \cdot 10^{-9} + 4,7 \cdot 10^{-13} + 2,1 \cdot 10^{-22}} = \frac{2,1 \cdot 10^{-22}}{7,6 \cdot 10^{-9}} = 2,7 \cdot 10^{-14} M$$

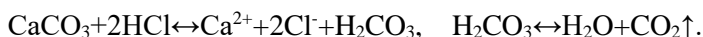
Осы жағдайда FePO_4 тұнбаға түсе ме?
 $\text{EK}(\text{FePO}_4)=1,3 \cdot 10^{-22}$; $\text{EK}=[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]=1,3 \cdot 10^{-22}$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{\text{EK}_{\text{FePO}_4}}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-22}}{2,7 \cdot 10^{-14}} = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

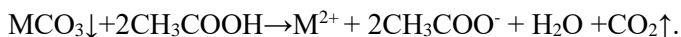
$10^{-6} > 4,8 \cdot 10^{-9}$, яғни, Fe^{3+} ионы FePO_4 түрінде тұнбаға толық түседі.

11.3. Тұнбаны еріту жағдайлары және ерігіштікке әсер ететін факторлар

Тұнбаны еріту үшін ерітіндідегі оның құрамына кіретін иондардың көбейтіндісі (ИК) ерігіштік көбейтіндісінен кем болуы керек $\text{ИК} < \text{ЕК}$. Бұл жағдайда қанықпаған ерітінді пайда болады, тепе-теңдік тұнбаның еру жағына қарай ығысады. Тұнбаның еруі тепе теңдік орнағанша ($\text{ИК} = \text{ЕК}$), яғни қаныққан ерітінді пайда болғанша жүреді. Ол үшін тұнбаның қаныққан ерітіндісіндегі иондардың концентрацияларын кеміту қажет. Иондардың концентрацияларын кемітуде бәсекелес реакциялардың маңызы зор. Бәсекелес реакциялар: 1) тұнбаның иондарын газ бөліп ыдырайтын қосылысқа айналдыру; Мысалы,

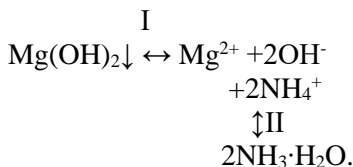


Карбонаттар күшті қышқылдармен қатар әлсіз сірке қышқылында да ериді:



Карбонаттарды қышқылмен әрекеттестіргенде карбонат иондары әлсіз және тұрақсыз көмір қышқылына айналғандықтан ерітіндідегі CO_3^{2-} аниондарының концентрациясы азаяды, соның нәтижесінде тепе теңдік солдан оңға қарай ығысады, яғни тұнбаның ерігіштігі артады. Тұнбаны толық еріту үшін қышқылдың жеткілікті мөлшерін қосу керек: 2) тұнба иондарын суда жақсы еритін нашар ионизацияланатын қосылысқа көшіру (қышқыл-негіздік реакциялар); Мысалы, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Тұнбаның еру қабілеттігі оның ЕК мен пайда

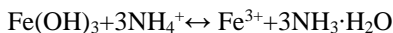
болған әлсіз электролиттің ионизациялану константасына байланысты:



Келтірілген реакцияда екі тепе-теңдік орнайды, реакцияның қорытындысы ерітіндідегі жалпы тепе-теңдіктің мәніне байланысты. Бірінші тепе теңдік $\text{Mg(OH)}_2 \downarrow \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$ ЕК (Mg(OH)_2), ал екінші тепе – теңдік $2\text{OH}^- + 2\text{NH}_4^+ \leftrightarrow 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($1/ K^2 (\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$) константаларымен сипатталады. Жалпы тепе – теңдік әр тепе – теңдік константаларының көбейтіндісіне тең:

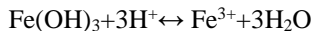
$$K_{\text{жс}} = EK_{\text{Mg(OH)}_2} \cdot \frac{1}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{1,3 \cdot 10^{-11}}{(1,8 \cdot 10^{-5})^2} = 4 \cdot 10^{-2}$$

Егер жалпы тепе – теңдік константасының мәні бірден көп болса ($K_{\text{ж}} > 1$), реакция аяғына дейін жүреді, 1 мен 10^{-4} аралығында ($K_{\text{ж}} = 1 + 10^{-4}$) болса, реакция аяғына дейін жүру үшін реактивтің артық мөлшерін құю қажет, ал 10^{-4} -тен аз болса ($K_{\text{ж}} < 10^{-4}$) реакция жүрмейді. Магний гидроксидінің аммоний тұздарында еру реакциясының тепе – теңдік константасы $1 > K_{\text{ж}} > 10^{-4}$ аралығында болғандықтан тұнбаны толық еріту үшін аммоний тұздарының артық мөлшерін қосу қажет. Ерігіштік көбейтіндісі өте аз Fe(OH)_3 аммоний тұздарында ерімейді: $EK_{\text{Fe(OH)}_3} = 3,7 \cdot 10^{-40}$:



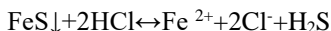
$$K_{\text{жс}} = \frac{EK_{\text{Fe(OH)}_3}}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^3} = \frac{3,7 \cdot 10^{-40}}{(1,8 \cdot 10^{-5})^3} = 6,3 \cdot 10^{-24} \ll 10^{-4}$$

Fe(OH)_3 қышқылдарда ериді:



$$K_{\text{жс}} = \frac{EK_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{K_{\text{W}}^3} = \frac{3,7 \cdot 10^{-40}}{(10^{-14})^3} = 3,7 \cdot 10^2 > 1$$

Егер тұнба әлсіз қышқылдың тұзы болса, мұндай тұздың ерігіштігі ерітіндінің қышқылдығына байланысты өзгереді. Мысалы:

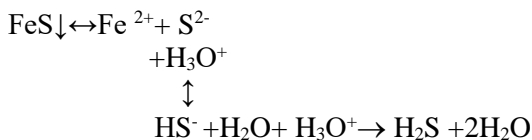


$$K_{\text{жс}} = \frac{EK_{\text{FeS}}}{K_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{жс}}} = \frac{5,1 \cdot 10^{-18}}{1,1 \cdot 10^{-20}} = 4,6 \cdot 10^2 \text{ тұнба тұз қышқылында}$$

толық ериді.

Тепе – теңдік константасының мәнінен тұнбаның әртүрлі рН ғы ерігіштігін табуға болады. Ол үшін пайда болған электролиттің ионизациялану константасымен қатар сол электролиттің құрамына кіретін бар бөлшектердің концентрациясын ескеретін бәсекелес реакцияның коэффициенті α мен шартты тепе – теңдік константасын пайдалану қажет.

Сульфид иондарының сутегі иондарымен сатылай байланысатынын еске алсақ:



Құрамында сульфид иондары бар бөлшектердің жалпы концентрациясы:

$$C_{\text{S}^{2-}} = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

Конкурентті реакцияға S^{2-} ионы қатысқандықтан $\alpha(\text{S}^{2-}) < 1$. (5.40) теңдігінен

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{C_{S^{2-}}} = \frac{K_{A,1} \cdot K_{A,2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot K_{A,1} + K_{A,1} \cdot K_{A,2}},$$

$$[S^{2-}] = C_{S^{2-}} \cdot \alpha_{S^{2-}}, \quad EK = [Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}] = [Fe^{2+}] \cdot C_{S^{2-}} \cdot \alpha_{S^{2-}}$$

Тұнбаның молярлы ерігіштігі:

$$\varepsilon = [Fe^{2+}] = C_{S^{2-}}; \quad EK = \varepsilon^2 \cdot \alpha_{S^{2-}}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK}{\alpha_{S^{2-}}}} = \sqrt{\frac{EK([H_3O^+]^2 + K_{A,1}[H_3O^+] + K_{A,1} \cdot K_{A,2})}{K_{A,1} \cdot K_{A,2}}},$$

Мысалы, рН 3 және 9-ға тең ерітінділердегі FeS-тің ерігіштігін табайық:

а) рН=3:

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-20}}{10^{-6} + 8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} + 1,1 \cdot 10^{-20}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-20}}{10^{-6}} = 1,1 \cdot 10^{-14}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{5,1 \cdot 10^{-18}}{1,1 \cdot 10^{-14}}} = \sqrt{4,6 \cdot 10^{-4}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}$$

б) рН=9:

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-20}}{10^{-18} + 8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-9} + 1,1 \cdot 10^{-20}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-20}}{8,9 \cdot 10^{-17}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{5,1 \cdot 10^{-18}}{1,2 \cdot 10^{-4}}} = \sqrt{4,2 \cdot 10^{-14}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л}$$

Келтірілген мысалдан ерітіндінің рН артқан сайын FeS-тің ерігіштік қабілеттігінің төмендейтінін көруге болады. Сол сияқты тұнбаның анионы әлсіз үш негізді қышқылдың ионы болса, тұздың ерігіштігі мынадай теңдікпен есептеледі:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK}{\alpha_A}};$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK([H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 \cdot K_{A,1} + [H_3O^+] \cdot K_{A,1} \cdot K_{A,2} + K_{A,1} \cdot K_{A,2} \cdot K_{A,3})}{K_{A,1} \cdot K_{A,2} \cdot K_{A,3}}}$$

Мысалы, темір (III) фосфатының рН 2 ерітіндідегі ерігіштігін есептейік:

$EK(FePO_4) = 1,3 \cdot 10^{-22}$, фосфор қышқылы үшін $K_{A,1} = 7,6 \cdot 10^{-3}$; $K_{A,2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{A,3} = 4,4 \cdot 10^{-13}$.

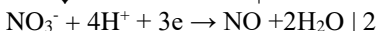
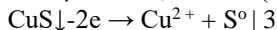
$$\begin{aligned} \frac{[PO_4^{2-}]}{C_A} &= \alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 4,4 \cdot 10^{-13}}{10^{-6} + 7,6 \cdot 10^{-7} + 4,7 \cdot 10^{-12} + 2,1 \cdot 10^{-22}} = \\ &= \frac{2,1 \cdot 10^{-22}}{1,8 \cdot 10^{-6}} = 1,2 \cdot 10^{-16} \end{aligned}$$

$$EK(FePO_4) = [Fe^{3+}]C_A \cdot \alpha(PO_4^{3-}); \quad \varepsilon = \sqrt{\frac{EK}{\alpha_{PO_4^{3-}}}} = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-22}}{1,2 \cdot 10^{-16}}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

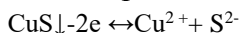
Ал ерітіндінің иондық күшін еске алса

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK}{\alpha_A \cdot f_{\pm}^2}} = \frac{1}{f_{\pm}} \sqrt{\frac{EK}{\alpha_A}}$$

3) Тұнба иондарын тотықтырып, не тотықсыздандырып басқа қосылысқа айналдыру. Көптеген сульфидтер тұз қышқылында ерімейді, себебі олардың ЕК өте аз болғандықтан тұнбаның еруі нәтижесінде пайда болған S^{2-} аниондары сутегі иондарымен байланыспайды. Мысалы, $CuS + 2HCl \neq CuCl_2 + H_2S$. Сондықтан оларды еріту үшін тотықтыру реакциясы пайдаланылады:



I



+



↓ II



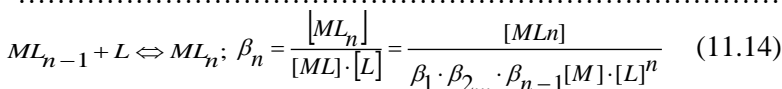
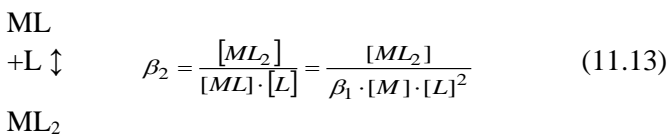
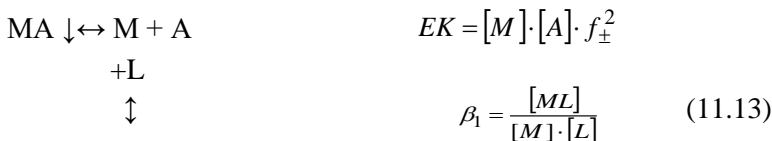
Тұнбаның құрамына кіретін S^{2-} анионы тотығып бос күйіндегі күкіртке айналуы нәтижесінде II тепе-теңдік, соған байланысты I тепе – теңдік те солдан оңға қарай ығысады. Азот қышқылы жеткілікті мөлшерде болғанда сульфид түгел еріп кетеді.

Ерігіштік көбейтіндісі 10^{-52} тең HgS азот қышқылында да нашар ериді, оны толық еріту үшін күшті тотықтырғыш – патша сұйығы (3 көлем концентрлі HCl және 1 көлем концентрлі HNO_3) пайдаланылады:



Патша сұйығы тотықтырғыш қасиетінен басқа сынап(II) иондарын комплекстік иондарға $[HgCl_4]^{2-}$ ауыстырады. Тұнбаның құрамындағы екі ион да басқа тұрақты қосылысқа айналғандықтан тепе-теңдік тұнбаның еру жағына қарай ығысады.

4) Тұнба иондарын комплекстік қосылысқа айналдыру. Тұнбаның құрамына кіретін бір ионмен тұрақты комплекс түзетін зат сол ионның ерітіндідегі концентрациясын азайтып, тұнбаның ерігіштігін арттырады. ($\alpha_M < 1$, $\alpha_A = 1$):



M мен A бір, екі, үш т.б. зарядталған иондар болуы мүмкін, ал L молекула не ион түрінде жүрген комплекстүзгіш.

Бәсекелес комплекс түзу реакциясының коэффициенті $\alpha_M = [M] / C_M$ табу қажет. Металл иондарының жалпы концентрациясы

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] \dots\dots[ML_n] \quad (11.15)$$

(11.12-11.14) теңдіктерінен комплекстік бөлшектерінің концентрацияларының мәндерін тауып (11.15) теңдікке қойсақ:

$$C_M = [M] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 \dots + \beta_1 \cdot \beta_2 \dots \beta_n \cdot [L]^n);$$

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{(1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 \dots + \beta_1 \cdot \beta_2 \dots \beta_n \cdot [L]^n)}$$

$$EK = [M] \cdot [A] = \alpha_M \cdot C_M \cdot [A]; \quad \varepsilon = C_M \cdot [A]; \quad EK = \alpha_M \cdot \varepsilon^2; \quad \varepsilon^2 = EK / \alpha_M;$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK}{\alpha_M}} = \sqrt{EK(1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 \dots + \beta_1 \cdot \beta_2 \dots \beta_n \cdot [L]^n)}$$

Мысалы, күміс иодидінің 0,1 М аммиак ерітіндісіндегі ерігіштігін есептейік. $EK_{AgI} = 9 \cdot 10^{-17}$, күмістің аммиакты комплекстерінің сатылай түзілу константалары: $\beta_1 = 1,6 \cdot 10^3$; $\beta_2 = 6,3 \cdot 10^3$.

$$\frac{1}{\alpha_{Ag^+}} = 1 + \beta_1 \cdot [NH_3] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [NH_3]^2 = 1 + 1,6 \cdot 10^3 \cdot 10^{-1} + 10^7 \cdot 10^{-2} = 10^5$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK}{\alpha_{Ag^+}}} = \sqrt{9 \cdot 10^{-17} \cdot 10^5} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Іс жүзінде бұл тұнбаның аммиактың судағы ерітіндісінде ерімейді деуге болады, ал $EK = 1,8 \cdot 10^{-10}$ тең $AgCl$ тұнбасы үшін:

$$\varepsilon = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^5} = \sqrt{18 \cdot 10^{-6}} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \quad \text{яғни} \quad \text{ол аммиактың артық мөлшерінде ереді.}$$

Егер тұнбаның ерігіштігі ерітіндіде жүрген металл иондарын байланыстыратын лигандтар мен аниондарды байланыстыратын сутегі иондарына тәуелді болса және ерітіндінің иондық күшін ескеретін болсақ, тұнбаның ерігіштігін есептейтін теңдік былай жазылады:

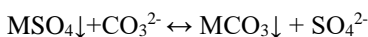
$$\varepsilon = \sqrt{\frac{EK}{\alpha_M \cdot \alpha_A \cdot f_{\pm}^2}}$$

5) Күшті күкірт қышқылының нашар еритін тұздары CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 қышқылдарда ерімейді. Сондықтан бұл тұнбаларды еріту үшін алдымен оларды қышқылдарда жақсы еритін карбонаттарға айналдырады.

$$EK(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}; EK(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}; EK(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$EK(\text{CaSO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}; EK(\text{SrSO}_3) = 1,1 \cdot 10^{-9}; EK(\text{BaSO}_3) = 5,1 \cdot 10^{-9}$$

Бір нашар еритін қосылысты екінші нашар еритін қосылысқа айналдыруға болатын-болмайтынын реакцияның тепе теңдік константасын есептеп анықтауға болады:



$$K_{\text{жс}} = \frac{EK_{\text{MSO}_4}}{EK_{\text{MCO}_3}}$$

Мысалы, келтірілген сульфаттардың карбонаттарға ауысу мүмкіндігін қарастырсақ:

$$K_{\text{жс}} = \frac{EK_{\text{CaSO}_4}}{EK_{\text{CaCO}_3}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-9}} = 5 \cdot 10^3$$

$$K_{\text{жс}} = \frac{EK_{\text{SrSO}_4}}{EK_{\text{SrCO}_3}} = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{1,1 \cdot 10^{-9}} = 3 \cdot 10^2$$

$$K_{\text{жс}} = \frac{EK_{\text{BaSO}_4}}{EK_{\text{BaCO}_3}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{5,9 \cdot 10^{-9}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

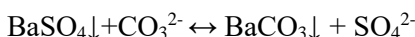
Кальций мен стронций сульфаттары карбонаттарға жеңіл ауысады, себебі алынған тұнбаның ЕК әрекеттестіретін

тұнбаның ЕК-нен әлдеқайда аз, соған сәйкес тепе-теңдік константасының мәні үлкен. Барийға сәйкес тепе-теңдік константасының мәні $1 > 2 \cdot 10^{-2} > 10^{-4}$ болғандықтан бұл реакция жүру үшін реактивтің артық мөлшері қажет. BaCO_3 тұнбасы түзілу үшін $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] > \text{ЕК} (\text{BaCO}_3)$ болу керек, не $[\text{Ba}^{2+}] > \text{ЕК} (\text{BaCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}]$. Бұл жағдайда барий иондарының концентрациясы BaSO_4 тұнбасының ерігіштігімен анықталады: $[\text{Ba}^{2+}] = \text{ЕК} (\text{BaSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}]$. Барий сульфаты барий карбонатына ауысу үшін мынадай жағдай болу керек:

$$\text{ЕК} (\text{BaSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}] > \text{ЕК} (\text{BaCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}]$$

Осыдан $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{SO}_4^{2-}] > \text{ЕК} (\text{BaCO}_3) / \text{ЕК} (\text{BaSO}_4) \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} = 50$

$[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{SO}_4^{2-}] > 50$, яғни карбонат иондарының 50 еседен артық мөлшері қажет. Барий сульфатының карбонатқа ауысу реакциясының нәтижесінде:



Карбонат иондарының концентрациясы азаяды да, сульфат иондарының концентрациясы артады, екі ионның қатынасы 50-ге теңескенде тепе теңдік орнайды да, сульфаттың карбонатқа айналу реакциясы тоқтатылады. Ал егер тұнбаның үстіндегі ерітіндіні төгіп тастап, оны Na_2CO_3 ерітіндісінің жаңа үлесімен әрекеттестірсе, онда карбонат түзілу реакциясы жаңадан басталады. Осы операцияны бірнеше рет қайталаса, BaSO_4 тұнбасын толық BaCO_3 -ке айналдыруға болады.

11.4. Тұнбаға түсіру процесін заттарды бөлуде қолдану

11.4.1. Фракциялық тұндыру

Егер ерітіндідегі екі әр түрлі иондар бір реактивпен нашар еритін қосылыстар берсе, осы иондардың қоспасына реактивті құйғанда алдымен ерігіштігі нашар қосылыс тұнбаға түседі. Тәжірибеде екінші ион тұна бастағанша қаншалықты бірінші ион тұнбаға толық түскенін анықтаудың маңызы зор. Мысалы, ерітіндіде иодид- және хлорид- иондарының қоспасы бар дейік.

Егер осы ерітіндіге ептеп күміс нитратын қоссақ алдымен ерігіштік көбейтіндісінің мәні аз ($8,3 \cdot 10^{-17}$) AgJ тұнбасы түсе бастайды, содан кейін тұнбаның үстіндегі ерітіндіде хлорид- және күміс- иондарының концентрацияларының көбейтіндісі күміс хлоридінің ерігіштік көбейтіндісінен артқанда ($ИК > EK (AgCl) (1,78 \cdot 10^{-10})$) $AgCl$ тұнбаға түсе бастайды. Ерітінді екі тұнбамен де тепе теңдік жағдайда болады, яғни ерітіндідегі иондардың концентрациясы мына теңдіктермен анықталады:

$$[Ag^+] \cdot [J^-] = EK (AgJ) = 8,3 \cdot 10^{-17} \quad (11.16)$$

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = EK (AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad (11.17)$$

(11.16) және (11.17) теңдіктерден:

$$[Ag^+] = \frac{EK_{AgJ}}{[J^-]} = \frac{EK_{AgCl}}{[Cl^-]} \quad (11.18)$$

Тұнбада $AgCl$ және AgJ бірге жүргенде:

$$\frac{[Cl^-]}{[J^-]} = \frac{EK_{AgCl}}{EK_{AgJ}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{8,3 \cdot 10^{-17}} = 2,1 \cdot 10^6 \text{ не}$$

$$[J^-] = [Cl^-] \cdot 0,5 \cdot 10^{-6} \quad (11.19)$$

Егер хлорид- және иодид- иондарының алғашқы концентрациясы $0,1 \text{ M}$ болса, онда күміс хлориді ерітіндідегі иодид- иондарының концентрациясы $[J^-] = 10^{-1} \cdot 0,5 \cdot 10^{-6} = 5 \cdot 10^{-8}$ моль/л- ге дейін азайғанша тұнбаға түспейді, яғни екі ион бір бірінен толық бөлінеді. Тек AgJ толық тұнбаға түскенін анықтап білу керек. Ол үшін иод- крахмал индикаторын пайдаланады. Алғашқыда ерітінді көк түске боялады, себебі иодид иондарының қатысында крахмалды көгертетін J_3^- иондары ($J_2 + J^- \rightarrow J_3^-$) пайда болады. Иодид- иондары толық тұнбаға түскеннен кейін ерітінді түссізденеді. Бос иод- крахмал қоспасы түссіз.

Фракциялық тұндыру заттарды бір-бірінен бөлуге жиі пайдаланылады.

11.4.2. Тұнбаға түсіргіштің концентрациясын қадағалай отырып бөлу

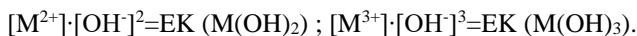
Көптеген табиғи үлгілерді зерттегенде заттардың қоспасын бөлу үшін тұнба алу реакциясы кең пайдаланылады. Ол үшін әртүрлі әдістерді қолдануға болады:

Иондарды тұнбаға түсіргіштің концентрациясын қадағалап бөлу. Бұған дейін айтылғанындай, егер екі ион үшінші ионмен ерігіштігі әртүрлі тұнба берсе, онда алдымен ерігіштігі азы тұнбаға түседі. Екі тұнбаның ерігіштігінде айырмашылық үлкен болса ерітіндіден бір ионды екінші ион тұнбаға түскенге дейін толық бөліп алуға болады. Ол үшін тұнбаға түсіргіштің концентрациясын алдын ала анықталған деңгейде тұрақты етіп ұстау керек.

Фракциялық тұндыруға көптеген маңызды аналитикалық бөлулер негізделген. Соның ішінде сульфид-, гидроксид-иондарын, органикалық реактивтерді т.б. пайдаланып бөлу.

Ерігіштік көбейтіндісі заңдылығын пайдаланып теориялық тұрғыда фракциялық тұндыру жолымен заттардың қаншалықты толық бөлінетінін бағалауға болады.

11.4.2.1. Гидроксидтер түрінде бөлу. Егер аз еритін металл гидроксидтері $M(OH)_2$, $M(OH)_3$ ерітіндімен тепе-теңдікте болса, онда:



Осыдан

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{EK_{M(OH)_2}}{[M^{2+}]}} \quad \text{не}$$
$$[H^+] = K_W \cdot \sqrt{\frac{[M^{2+}]}{EK_{M(OH)_2}}}, \quad (11.20)$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{EK_{M(OH)_3}}{[M^{3+}]}} \quad \text{не}$$
$$[H^+] = K_W \cdot \sqrt[3]{\frac{[M^{3+}]}{EK_{M(OH)_3}}}, \quad (11.21)$$

Егер гидроксидтердің ЕК белгілі болса (11.20), (11.21) теңдіктерді пайдаланып белгілі рН-та металл иондарының қандай үлесі ерітіндіде қалатынын және қандай рН-та гидроксидтердің толық тұнбаға түсетінін есептеуге болады.

Мысалы, Fe^{3+} және Mg^{2+} катиондарын (0,1 М) ерітіндіден гидроксид иондарын пайдаланып фракциялық тұндыру жолымен бөлуге бола ма?

$$EK(Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 4 \cdot 10^{-38}$$

$$EK(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

ЕК аз болғандықтан алдымен $Fe(OH)_3$ тұнбаға түседі, сондықтан $Fe(OH)_3$ қандай рН -та толық түсетінін есептейміз. Егер ерітіндіде тұнбаға түсетін ионның концентрациясы 10^{-6} моль/л – ге дейін кемісе, ол толық тұнды деп есептеледі:

$$[H^+] = K_W \cdot \sqrt[3]{\frac{[Fe^{3+}]}{EK_{Fe(OH)_3}}}$$

$$pH = K_W - \frac{1}{3}(\lg[Fe^{3+}] - \lg EK_{Fe(OH)_3}) =$$

$$= 14 - \frac{1}{3}(\lg 10^{-6} - \lg 4 \cdot 10^{-38}) = 14 - 11 = 3,0$$

Ерітіндінің рН 3 деңгейінде ұстаса темір иондары толық тұнбаға түседі.

Енді осы рН – та магний гидроксиді тұнбаға түсе ме деген сұраққа жауап берейік: $[OH^-] = 10^{-11} M$:

$$[Mg^{2+}] = \frac{EK_{Mg(OH)_2}}{[OH^-]^2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-11}}{10^{-22}} = 1,6 \cdot 10^{11} M. \gg 10^{-1} M.$$

Жоқ, түспейді, олай болса қандай рН-та $Mg(OH)_2$ тұнбаға түсе бастайды?

$$0,1 \cdot [OH^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-11}; \quad [OH^-] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \quad pH = 9,0.$$

Ерітіндінің рН>9 болғанда Mg(OH)₂ тұнбаға түседі, ал рН<9 болғанда тұнбаға түспейді. Сондықтан Fe³⁺, Mg²⁺ иондарын толық бөлу үшін ерітіндінің рН 3 пен 9 арасында ұстау керек.

11.1 – кестеде әртүрлі гидроксидтердің тұнбаға түсуіне сәйкес рН мәндері келтірілген.

11.1 – кесте

Әртүрлі гидроксидтерді тұндыруға сәйкес рН мәндері

рН	II	9	8	7	6	5	3
Гидроксидтер	Mg(II)	Mn(II) Hg(II)	Co(II), Ni(II), Cd(II)	Fe (II) Pb(II)	Cu (II), Cr(III), Zn(II)	Al(III)	Fe(III)

11.4.2.2. Сульфидтер түрінде бөлу. Көптеген металл иондарын бөлу әдістерінде тұнбаға түсіргіш анионның концентрациясын, ерітіндінің рН-ын реттеу арқылы, белгілі деңгейде ұстап тұруға болады. Бұл әдістердің ең белгілісі – күкіртті сутегін пайдаланып тұнба түсіру.

$$[S^{2-}] = \frac{K_{A,1} \cdot K_{A,2} \cdot C_{H_2S}}{[H_3O^+]^2 + K_{A,1} \cdot [H^+] + K_{A,1} \cdot K_{A,2}}, \quad (11.22)$$

(11.22) тендіктен S²⁻ концентрациясы сутегі ионының концентрациясына тәуелді болғандықтан сульфидтердің тұнбаға түсуі не түспеуі ерітіндінің рН-на байланысты. Қышқылдық ортада тек ерігіштік көбейтіндісі аз катиондардың сульфидтері тұнбаға түсуі мүмкін. Керісінше бейтарап не сілтілік ортада ерігіштігі өте аз сульфидтермен қатар ЕК әлдеқайда үлкен сульфиттер де тұнады. Осыдан, S²⁻ иондарымен тұндырғанда ерітіндінің рН реттеп катиондарды бөлуге болады. Мысалы, Cd²⁺ және Zn²⁺ катиондарының бір-бірінен толық бөлінетін жағдайын қарастырайық, ЕК_{CdS} = 7,9·10⁻²⁷; ЕК_{ZnS} = 2,5 · 10⁻²².

Ол үшін CdS толық тұнбаға түскенде ерітіндіде қалған кадмий иондарының концентрациясы 10⁻⁶ моль/л десек:

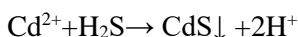
$$[Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 7,9 \cdot 10^{-27};$$

$$[S^{2-}] = \frac{7,9 \cdot 10^{-27}}{10^{-6}} = 7,9 \cdot 10^{-21} \text{ моль / л,}$$

$$7,9 \cdot 10^{-21} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}}{[H_3O^+]^2 + 8,9 \cdot 10^{-9} \cdot [H_3O^+] + 1,1 \cdot 10^{-20}},$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-21}}{7,9 \cdot 10^{-21}}} = 0,39 \text{ моль / л ; } pH = 0,41,$$

CdS ерітіндінің рН 0,41 болғанда тұнбаға толық түседі. Күкіртті сутегімен әрекеттескенде реакция нәтижесінде:



сутегі иондары бөлінетіндіктен ерітіндінің рН ептеп кемиді, сондықтан тұндыруды рН есептелінген мәннен сәл көп болғанда бастайды, яғни рН 0,5, бұл $[H_3O^+] = 0,3$ моль/л сәйкес. Бұл жағдайда ZnS тұнбаға түсе ме?

$$[Zn^{2+}] = \frac{EK_{ZnS}}{[S^{2-}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-22}}{7,9 \cdot 10^{-21}} = 3 \cdot 10^{-2} = 0,03 \text{ моль / л ;}$$

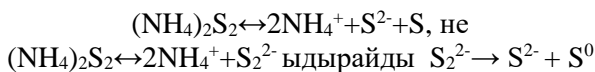
Мырыш сульфиді $[Zn^{2+}] > 0,03$ моль/л болса ғана түседі. Сонымен келтірілген екі катионды бөлу үшін ерітіндінің рН-ын $0,4 \div 0,5$ деңгейінде ұстау керек.

Еске алатын бір жағдай – фракциялық тұндыруда заттардың толық таза бөлінуіне ерігіштігі жоғарырақ қосылыстың ерігіштігі төмен қосылыспен қосарлана тұну құбылысы әсер етеді.

Бөлінетін заттарды түгел тұнбаға түсіріп, содан кейін біреуін ерітіп, екіншісін тұнбада қалдыру тәсілі.

1) Мысалы, Cd^{2+} және Sn^{2+} иондары бар ерітінді арқылы рН 0,5-ке келтіріп күкіртті сутегін қаныққанша жіберсе, CdS, SnS тұнбалары толық түседі. Егер осы тұнбаларды полисульфидті аммониймен әрекеттестірсе SnS ериді де, ал CdS тұнбада қалады. Полисульфидті аммонийді аммоний сульфидін бос күкіртпен қанықтырып алады: $(NH_4)_2S_n$, n-2 мен 5 аралығында өзгереді. Көпкүкіртті аммоний пероксидке ұқсас, сондықтан

тотықтырғыш қасиет көрсетеді. Ең қарапайым көпкүкіртті аммоний- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$: – аммонийдің дисульфиді:



$\text{SnS} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$, яғни қалайы сульфиді амфотерлік қасиет көрсетіп, қалайының тиотұзын түзеді.

2) Fe^{3+} пен Mg^{2+} иондары бар ерітіндіге $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ қоспасын қосса FePO_4 және MgNH_4PO_4 тұнбалары түседі. Осы тұнбаны сірке қышқылымен (рН 3) әрекеттестіріп FePO_4 - ті тұнбада қалдырып, магний фосфатын ерітуге болады.

$$EK(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-13}, \quad \varepsilon = \sqrt{\frac{EK}{\alpha_{\text{Mg}^{2+}}}}$$

$$\alpha_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{K_{A,1} \cdot K_{A,2} \cdot K_{A,3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot K_{A,1} + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot K_{A,1} \cdot K_{A,2} + K_{A,1} \cdot K_{A,2} \cdot K_{A,3}} =$$

$$= \frac{2,1 \cdot 10^{-22}}{10^{-9} + 7,6 \cdot 10^{-9} + 4,7 \cdot 10^{-13} + 2,1 \cdot 10^{-22}} = \frac{2,1 \cdot 10^{-22}}{8,6 \cdot 10^{-9}} = 2,3 \cdot 10^{-14},$$

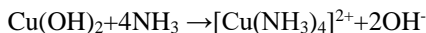
$$\varepsilon = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{2,3 \cdot 10^{-14}}} = 3,3 \text{ моль/л } \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \text{ толық ереді.}$$

$$\text{Ал } \text{FePO}_4, \quad \varepsilon = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-22}}{2,3 \cdot 10^{-14}}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л ерімейді.}$$

11.4.3. Тұнбалардың ерігіштігін пайдаланып, тұнбаларды бір-бірінен комплекстүзгіш қатысында бөлу

Егер катиондардың қоспасын аммоний тұзының қатысында аммиактың судағы ерітіндісімен әрекеттестірсе (рН 9) Mg^{2+} , Mn^{2+} катиондары тұнбаға түспейді, себебі бұл жағдайда олардың

ИК<ЕК(М(ОН)₂) . Мыс, мырыш, никель, кадмий, кобальт гидроксидтері аммиактын артық мөлшерінде комплекстік қосылысқа айналып еріп кетеді. Мысалы:

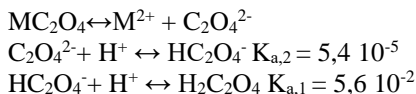


Ал алюминий, висмут, хром (III), темір (III) иондары рН 9-да толық тұнбаға түседі. Бұл бөлуде аммоний тұздарын көп мөлшерде құйған жөн, себебі: 1) аммоний тұздары ерітіндінің рН белгілі мөлшерде тұрақты етіп ұстайды, сондықтан Al(OH)₃-тің ерігіштігі азаяды; 2) аммоний тұздарының артық мөлшері кальций, магний, мырыш, никель т.б. катиондардың қосарласа түсуіне кедергі жасайды.

Комплекстүзудің тағы бір пайдаланатын жері – кальцийді магний иондары қатысында рН 4 сәйкес ерітіндіден оксалат түрінде тұнбаға түсіру CaC₂O₄↓. Магний оксалаты (NH₄)₂C₂O₄-тің артық мөлшерінде комплекстік қосылыс түзу нәтижесінде ериді. Төмендегі мәндерден MgC₂O₄-тің таза судағы ерігіштігі аз, (NH₄)₂C₂O₄-тің концентрациясы артқан сайын магний оксалатының ерігіштігі артатынын көруге болады:

(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O,	0	0,15	0,30
концентрациясы, моль/л			
MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O,	2,4·10 ⁻³	6,4·10 ⁻³	1,2·10 ⁻²
22°C ерігіштігі, моль/л			

Сонымен қатар қымыздық қышқылы әлсіз қышқыл болғандықтан, оксалаттардың толық тұнбаға түсуі ерітіндінің рН-на да байланысты:



Ерітіндінің рН=4 болғанда кальций мен магний оксалаттардың қаншалықты толық тұнбаға түсетінін қарастырайық:

$$\begin{aligned} \alpha_{C_2O_4^{2-}} &= \frac{K_{A,1} \cdot K_{A,2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot K_{A,1} + K_{A,1} \cdot K_{A,2}} = \\ &= \frac{5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 5,6 \cdot 10^{-2}}{10^{-8} + 10^{-4} \cdot 5,6 \cdot 10^{-2} + 5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 5,6 \cdot 10^{-2}} = \\ &= \frac{3,0 \cdot 10^{-6}}{10^{-8} + 5,6 \cdot 10^{-6} + 3,0 \cdot 10^{-6}} = \frac{3,0 \cdot 10^{-6}}{8,6 \cdot 10^{-6}} = 3,8 \cdot 10^{-1}, \end{aligned}$$

pH 4 болғанда CaC_2O_4 ерігіштігі:

$$EK(CaC_2O_4) = 2,3 \cdot 10^{-9},$$

$$\mathcal{E} = \sqrt{\frac{EK_{CaC_2O_4}}{\alpha_{C_2O_4^{2-}}}} = \sqrt{\frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{3,8 \cdot 10^{-1}}} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Тұнба түсіруге аммоний оксалатының артық мөлшерін алғандықтан тұнбаның ерігіштігі келтірілген мәннен де төмен болады.

pH 4-те MgC_2O_4 -тің ерігіштігі:

$$EK(MgC_2O_4) = 8,6 \cdot 10^{-5},$$

$$\mathcal{E} = \sqrt{\frac{EK_{MgC_2O_4}}{\alpha_{C_2O_4^{2-}}}} = \sqrt{\frac{8,6 \cdot 10^{-5}}{3,8 \cdot 10^{-1}}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

және магний оксалатының ерігіштігі оксалатты комплекс түзілу нәтижесінде артады.

11.5. Тұнбалардың пайда болуы және олардың қасиеттері

Тұнбалардың пайда болуы әлі аяғына дейін шешілмеген, күрделі физика- химиялық процесс. Тұнбаның қасиеті көбінесе тұнбаның пайда болу механизмінің ішіндегі екі сатымен анықталады. Ол: 1) кристалдану орталығының (кристалдардың ұрығы) пайда болуы; 2) пайда болған ұрықтардың әрмен қарай өсуі. Жаңа пайда болған бөлшектердің мөлшері осы екі сатының қайсысы басым болуына байланысты. Кристалдану орталығының пайда болуы ең аз мөлшердегі иондар не молекулалардың

бірігіп тұрақты екінші фаза түзу процесі. Мысалы, күміс хроматының ұрығы 6 , барий сульфатының ұрығы 8 иондардан тұрады. Тұнбаның әрмен қарай тұнуы не жаңа орталықтардың пайда болуы, не алғашқы ұрықтардың әрмен қарай өсуі жолымен жүреді. Егер тұну бірінші жолмен жүрсе тұнба көп мөлшерде өте ұсақ бөлшектерден тұрады, егер екінші жол басым болса, онда ірі кристалды тұнба алынады.

Сапалық түрде қандай тұнба түсетіні ерітіндінің қаншалықты аса қаныққандығына байланысты. Оны салыстырмалы асақанығу (САҚ) дейтін мәнмен сипаттауға болады:

$$САҚ = \frac{Q - \varepsilon}{\varepsilon}$$

Q – тұндырар алдындағы араластырылатын реагенттердің молярлі концентрациясы, $Q = C/2$;

ε – тепе – теңдік орнағаннан кейінгі тұнбаның молярлі ерігіштігі.

Нашар еритін тұнба түсу процесінде тұнба түсіргіштің қосылған әр үлесі ерітіндінің аса қанығуына әкеп соғады, яғни $Q > \varepsilon$. Біраздан кейін бұл тұрақсыздық жағдай бұзылып тұнба пайда болады. Тәжірибелік байқаудан пайда болған тұнба бөлшектерінің мөлшері реагенттің әр үлесін құйғандағы салыстырмалы аса қанығу мәніне кері пропорционалды. Егер тұнба аз ерісе (ε мәні аз) және концентрлі ерітінділерден (Q үлкен) түсірілсе, онда $\frac{Q - \varepsilon}{\varepsilon}$ үлкен мән. Бұл ерітіндіде көп мөлшерде алғашқы кристалдардың түсуіне, соған сәйкес ұсақ бөлшекті аморфты тұнба түзілуіне себеп болады. Егер $\frac{Q - \varepsilon}{\varepsilon}$ аз болса (Q мөлшері аз, ε үлкен), онда кристалдану орталығы аз пайда болады да, пайда болған орталықтардың әрмен қарай өсу процесі басым болады, сондықтан ірі кристалды тұнба алынады.

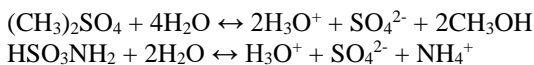
11.5.1. Кристалды тұнбалар

Кристалды тұнбаларды мүмкіндігінше ірі кристалды түрінде алынғаны жөн. Мұндай тұнбалар тез тұнады, сондықтан оларды ерітіндіден сүзіп бөліп алу жеңіл болады, сонымен қатар

беткі қабаты кіші болғандықтан олар ерітіндіден бөгде иондарды аз адсорбциялайды.

Жоғарыда келтірілгендей, ірі кристалды тұнба алу үшін тұнбаның пайда болу жағдайында салыстырмалы аса қанығу мәні мүмкіндігінше аз болуы керек.

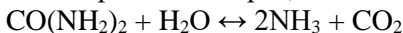
$(Q-\varepsilon)/\varepsilon$ формуласынан тұнбаның ерігіштігі неғұрлым жоғары болса және тұнба түзетін реактивтердің концентрациялары неғұрлым аз болса, соғұрлым салыстырмалы аса қанығу мәні аз, соған сәйкес алғашқы кристалдар аз пайда болады да, кристалдар ірі болып түседі. Сондықтан ірі кристалды тұнба алу үшін тұндыру процесінде тұнбаның ерігіштігін арттыру және реактивтердің концентрациясын азайту қажет. Тұнба түзілуде реакцияласатын иондардың концентрациясын азайтудың (Q -ды азайту) бірнеше жолы бар. Оның ең қарапайымы: 1) тұнба түсірер алдында ерітінділерді сұйылту; 2) тұнбаға түсіргішті тамшылап қосу; 3) ерітіндіні үнемі араластыру. Сұйытылған ерітінділерді пайдалану және араластырып ептеп тұндыру бір жерде пайда болатын аса қанығуды, соған сәйкес тұнбаның біркелкі түспеуін түгел жоя алмайды. Сондықтан, тұнба түсіргіштің концентрациясын азайтудың және оны біркелкі, үздіксіз, баяу алудың бір тиімді жолы – «пайда болатын реагентті әдісін пайдалану (гомогенді тұндыру). Бұл әдісте ерітіндіге тікелей тұнба түсіргіш құйылмай, оның орнына ерітіндіде баяу жүретін реакция нәтижесінде тұнба түсіргіш беретін зат қосылады. Тұнба түсіргіш ион зерттейтін ерітіндіде ептеп аз мөлшерде пайда болады, бұл салыстырмалы аса қанығу мәнін азайтуға мүмкіндік береді. Мысалы, барий ионын $BaSO_4$ түрінде тікелей күкірт қышқылын құйып тұндырудың орнына диметилсульфат, не сульфаамин қышқылын қосып тұндыруға болады. Бұл жағдайда тұнбаға түсіргіш ерітіндіде жүретін протолитикалық реакцияның нәтижесінде алынады:



Тұнбаға түсіргіштің ерітіндінің бар көлемінде біркелкі, үздіксіз аз жылдамдықпен пайда болуы бір жерде асақанығуды түгелдей жояды, сонымен қатар жүйедегі кристалдану орталығының санын азайтады, бұл ірі кристалды таза тұнба алуға мүмкіншілік береді.

Көптеген қышқылды ортада еритін гидроксидтерді, не әлсіз қышқылдардың тұздарын (карбонаттар, оксалаттар, кейбір сульфидтер т.б.) гомогенді ерітіндіден тұндыру ыңғайлы. Бұл жағдайда тұндыратын зат пен тұнбаға түсіргішті қышқыл ортада араластырады. Қышқыл ортада тұнба түзілмейді. Содан кейін ерітіндіге жүйедегі протондарды байланыстыратын зат қосылады. Нәтижесінде ерітіндінің бар көлемінде қышқылдық біркелкі, ештеп азаяды, бұл ірі кристалды тұнбалар алуға жағдай жасайды.

Мысалы, кальций иондарын қышқылда еритін оксалат түрінде тұндырады. Егер Ca^{2+} және $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ иондарын қышқыл ортада араластырса тұнба түзілмейді. Енді осы ерітіндіге карбамид құйып қыздырса, мынадай реакция жүреді:



Реакцияның нәтижесінде баяу бөлінетін аммиак ештеп ерітіндінің қышқылдығын азайтып, CaC_2O_4 тұнбасының пайда болуына мүмкіншілік береді. Пайда болған кристалдар өте ірі және таза болады. Карбамидті осы жолмен Fe^{3+} және Al^{3+} иондарының жеңіл сүзілетін, таза гидроксидтерін тұндыруға пайдалануға болады. Кристалды тұнба түзілуге тұнбаның ерігіштігін арттыру да (ϵ -ні жоғарылату) көмектеседі. Тұнбаның ерігіштігі ерітіндіні қыздырғанда, оны сұйылтқанда және қышқылдығын көбейткенде артады. Тұнба түсіп болғаннан кейін оның ерігіштігін азайту керек, әйтпесе тұндыру толық болмауы мүмкін. Мысалы, BaSO_4 - тұнбасының ерігіштігін арттыру үшін оны ыстық ерітінділерден және HCl қатысында тұндырады. Тұндырудың аяғанда ерітіндіні суытып және тұнбаға түсіргіштің сәл артық мөлшерін құйып, BaSO_4 -тің ерігіштігін тағы азайтады.

Сонымен кристалды тұнбаны тұндырудың мынадай ережелерін тұжырымдауға болады:

- 1) тұндыруды сұйытылған ерітіндіден жүргізу;

- 2) тұнбаға түсіргішті ептеп, тамшылап қосу;
- 3) бір жерде асақанығуды болдырмау үшін тұнбатүзгіштің ерітіндісін үздіксіз араластырылатын ерітіндіге қосу керек;
- 4) тұндыруды ыстық ерітінділерден жүргізу керек;
- 5) тұнбаның ерігіштігін арттыратын зат қосу керек;
- 6) тұнбаны үстіндегі ерітіндімен бірге бірнеше сағатқа «жетілдіруге (ескіруге) қалдыру.

Келтірілген жағдайларды қаншалықты сақтағанмен кейде ірі кристалдармен қатар өте ұсақ кристалдардың біраз мөлшері түзілуі мүмкін. Сондықтан қайтымсыз құрылымдық өзгерістер жүруі үшін тұнбаны үстіндегі ерітіндісімен бірнеше уақытқа қалдырады, яғни тұнбаны «ескіруге қалдырады. Бұл жағдайда кристалдарды ірілендіретін және әбден жетілдіретін процестер жүреді.

Кристалдардың ірілену себебі – бірдей жағдайда ұсақ кристалдардың ерігіштігінің ірі кристалдардың ерігіштігінен басым болғанында. Мысалы, тәжірибелік жолмен $BaSO_4$ -тің ұсақ кристалдарының ерігіштігі (диаметрі 0,04 мк) бірдей температурада ірі кристалдардың ерігіштігінен 1000 еседей басым екені анықталған. Ұсақ кристалдардың еруі ірі кристалдардың әрмен қарай өсуіне себеп болады, яғни рекристаллизациялану процесі жүреді. Бұл процестің механизмін былай көрсетуге болады: ірі кристалдардың ерігіштігінің аз болуына байланысты осы кристалдармен салыстырғанда қаныққан ерітінді ұсақ кристалдар тұрғысынан қанықпаған болып есептеледі де, бұл кристалдарды ерітеді. Осының нәтижесінде ерітінді ірі кристалдар үшін асақаныққан болады, сондықтан еріген зат олардың бетіне қонады. Бұл процесс ұсақ кристалдар еріп, ірі кристалдарға түгел ауысқанша жүреді. Бұл процестің жылдамдығы комнаталық температурада төмен, ал ерітіндіні қыздырса оның жылдамдығы артады. Тұнбаның «ескіруі» кристалдарды ірілетумен қатар, олардың тазаруына да себеп болады. Бұл ұсақ кристалдардың үздіксіз еріп қайтадан кристалдануына байланысты. Кристалдар ерігенде оларды ластайтын заттар да ерітіндіге ауысады, ал қайта кристалдар түзуге тек тұнбаның құрамындағы иондар ғана қатысады.

11.5.2. Аморфты тұнбалар

Егер тұнбаның ерігіштігі өте аз болса ерітінділерді аралыстырғанда лезде үлкен салыстырмалы асақанығу пайда болуын $((Q-\varepsilon)/\varepsilon - \text{үлкен мән})$ жою мүмкін емес. Сондықтан кристалдану орталығының түзілу процесі басым болып, тұнба өте ұсақ, жиі коллоидты түрде пайда болады. Мысалы, аналитикалық жағдайда темір (III), хром (III), алюминий гидроксидтері және көптеген ауыр металдардың сульфидтері олардың ерігіштігі төмен болғандықтан тек коллоидты түрде бөлінеді.

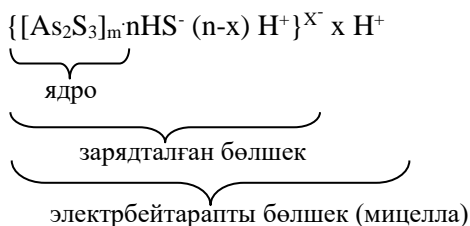
Жиі пайда болған нашар еритін ұсақ бөлшектер ұзақ уақыт коллоидты ерітінді түзіп тұнбаға бөлінбеуі мүмкін. Коллоидты бөлшектердің бір-бірімен қосылмай ерітіндіде жүруінің бір себебі – ол бөлшектердің аттас электрлік зарядпен зарядталғандығында. Зарядтарының әсерінен коллоидты бөлшектер бір-бірінен тебіседі, бұл тебісу олардың қосылып ірі агрегаттар түзуіне кедергі жасайды. Коллоидты бөлшектердің зарядталғанын ерітіндіден электрлік тоғын жіберіп білуге болады. Ток жібергенде көптеген коллоидты бөлшектер, мысалы сульфидтер анодқа қарай ығысады, демен бұл бөлшектер теріс зарядталған. Оң зарядталған бөлшектер катодқа қарай ығысады.

Коллоидты бөлшектердің зарядтары олардың ерітіндіден катиондарды не аниондарды адсорбциялауы нәтижесінде пайда болады. Жиі біртектес иондар адсорбцияланады, яғни нашар еритін бөлшектердің кристалдық торына кіретін иондар. Мысалы, металдардың сульфидтері S^{2-} , HS^- аниондарын адсорбциялауға бейімді, күміс галогенидтері галогенид иондарын не күміс иондарын адсорбциялайды. Мысалы, мышьяк (III)-тұзы ерітіндісіне күкіртті сутегін жіберсе нашар еритін құрамында As_2S_3 молекулалары бар жеке бөлшектер пайда болады, бұл бөлшектер ерітіндіден HS^- аниондарының бөлшектерін адсорбциялайды, сондықтан олар теріс зарядталады. Мұндай теріс зарядталған бөлшектер ерітіндіден қарама-қарсы зарядталған иондардың тиісті мөлшерін тартады («қарама-қарсы иондардың pH^+). Қарама-қарсы иондардың бір бөлігі (x) «диффузиялық

қабатң құрып сұйық фазада қалады, ал қалған бөлігі (n-x) қатты бөлшекпен адсорбцияланады.

Сонымен, нашар еритін бөлшектердің адсорбциялық қабаты карама-қарсы зарядталған иондардың екі қабатынан тұрады, сондықтан оны «қос электрлік қабатң деп атайды.

Коллоидты бөлшектің заряды адсорбциялық қабаттағы карама-қарсы иондардың жалпы заряды алғашқы адсорбцияланған иондардың жалпы зарядын толық жоймағандықтан пайда болады. Коллоидты бөлшек диффузиялық қабатпен «мицеллаң түзеді. Коллоидты бөлшекті схемалық түрде былай көрсетуге болады:



Сол сияқты ерітіндіде KI-нің азырақ артық мөлшері бар AgI коллоидты бөлшектерінің құрылымы: $\{[\text{AgI}]_m \cdot n\text{I}^- (n-x) \text{K}^+\}^X \cdot x \text{K}^+$. Егер AgI коллоиды AgNO_3 артық мөлшері бар ерітіндіде пайда болса, онда оның құрамы $\{[\text{AgI}]_m \cdot n\text{Ag}^+ (n-x) \text{NO}_3^-\}^X \cdot x \text{NO}_3^-$. Соңғы екі мысалда ядроның химиялық құрамы және кристалдық құрылысы ($[\text{AgI}]_m$) бірдей болғанымен бөлшектердің заряды әртүрлі. Бірінші жағдайда ерітіндіде артық мөлшерде жүрген I⁻ иондары адсорбцияланады, екінші жағдайда – Ag^+ иондары.

Коллоидты бөлшектерге адсорбцияланып, оларды зарядтайтын, соған сәйкес тұрақтылығын арттыратып заттар стабилизаторлар-тұрақтандырғыштар деп аталады. Келтірілген мысалдарда H_2S , KI және AgNO_3 стабилизаторлар ролін атқарады.

Коллоидты ерітінділердің тұрақтылығы зарядты бөлшектер пайда болуымен қатар коллоидты бөлшектердің сольватты (гидратты) қабат түзуіне де байланысты. Сольватация, не еріткіштің молекулаларының адсорбциялануы осы молекулалардың дипольдық моментімен анықталады. Нәтижесінде коллоид-

ты бөлшектер сольватты қабаттармен қоршалады да, олар бөлшектердің бір-біріне жақындауына, соған байланысты ірі агрегаттар түзуіне мүмкіншілік бермейді. Коллоидты бөлшектердің сольваттану қабілеттігі әртүрлі, сондықтан олар лиофильді (еріткіштің молекулаларын жақсы адсорбциялайды) және лиофобты (еріткіштің молекулаларын адсорбцияламайды) коллоидтар болып екіге бөлінеді. Егер еріткіш су болса, олар гидрофильді және гидрофобты деп аталады.

Көптеген коллоидты жүйелердің бөлшектерін ірілету (коагуляция) онша қиын емес: Коллоидтардың коагуляциялану процесі бөлшектердің бір-бірінен тебісу күштерін азайтқанда жүреді. Ол үшін ерітіндіні қыздырып араластырады. Температураның жоғарылауы адсорбция құбылысын, соған сәйкес бөлшектердің жалпы зарядын төмендетеді. Сонымен қатар, бөлшектердің кинетикалық энергиясы артып, олардың жақындауына кедергі жасайтын күштерді жеңуге мүмкіншілік туады. Коагуляция процесін жүргізудің нәтижелі әдісі – ерітіндідегі күшті электролиттердің концентрациясын арттыру. Бұл жағдайда коллоидты бөлшектер электролиттің қарама-қарсы зарядталған иондарын адсорбциялап өздерінің зарядтарын кемітеді де, олардың бір-бірімен қосылу мүмкіндігі пайда болады. Коллоидты ерітіндіні коагуляциялауға қажет электролиттің ең аз концентрациясын осы электролиттің коагуляцияландыру концентрациясы дейді. Оның мәні алдымен коллоидты бөлшектердің зарядының таңбасына (+ не -), сонымен қатар коагуляциялайтын электролиттің қарама-қарсы иондарының зарядына байланысты. As_2S_3 – пен тәжірибеде бір-, екі-, үшзарядталған иондардың коагуляцияландыру концентрациясы бір-біріне қатынасы орта мәнмен 500:10:1 сәйкес.

Коллоидты бөлшектердің алғашқы зарядын анықтайтын иондар олардың бетінде коагуляциялану кезінде де, одан кейін де қалады. Процесс коагуляцияланатын тұнбамен қарама-қарсы иондардың эквивалентті мөлшерінің адсорбциялауынан тұрады.

Коагуляцияланған тұнба аморфты тұнба деп аталады, бұл тұнба ұсақ бөлшектерден тұрғандықтан беткі қабаты үлкен болады. Егер белгілі жағдай жасаса сүзуге және жууға ыңғайлы, біршама таза аморфты тұнба алуға болады. Ол жағдайлар:

- 1) тұнбаны концентрленген ерітінділерден тұндыру;
- 2) тұнбаны ыстық ерітінділерден үнемі араластырып тұндыру;
- 3) тұнбаны электролит-коагулятор қатысында тұндыру;
- 4) тұнба түсісімен ерітіндіні сұйылтып, тікелей сүзу.

11.5.3. Коллоидтардың пептизациясы

Пептизация – коагуляцияланған тұнбаның қайтадан коллоидты ерітіндіге ауысуы. Пептизация құбылысы аморфты тұнбаларды таза сумен жуғанда байқалады. Оның себебі тұнбаның бетіне адсорбцияланған электролит иондарының таза сумен жуылып, шайылуы. Нәтижесінде, тұнбадағы бөлшектер тағы зарядталады да, олар бір-бірінен тебісіп, тұнбадан ерітіндіге ауыса бастайды. Сондықтан пептизация құбылысын жою үшін аморфты тұнбаларды таза сумен емес, электролиттің сұйытылған ерітіндісімен жуады. Әдетте ұшқыш электролиттің ерітіндісі пайдаланылады (қышқылдар, аммоний тұздары).

11.5.4. Қосарланатұну

Нашар еритін қосылыс әдетте құрамында әртүрлі бөгде иондар мен молекулалар бар ерітінділерден тұндырылады. Қосарланатұну және соңынатұну құбылыстарының нәтижесінде бұл бөгде бөлшектер тұнбамен бірге түсуі мүмкін. Сондықтан тұнба ешуақытта әбден таза болмайды. Қосарланатұну процесінде негізгі зат пен қоспа бірге тұнады, ал соңынатұнуда алдымен таза негізгі тұнба тұнады да, содан кейін ғана қоспа түседі.

Қосарланатұну деп негізгі зат тұнатын жағдайда тұнба бермейтін қоспалардың тұнба түсе бастағанда онымен бірге тұну құбылысын айтады. Бұған жақсы еритін кейбір қосылыстардың екінші заттың тұнбасы пайда бола бастағанда сонымен қатарласа түсу бейімділігі себепші болады. Мысалы, FeCl_3 және CaCl_2 бар ерітіндіден Fe(III) -ті аммиактың ерітіндісімен гидроксид түрінде тұндырса, тұнбаға Ca^{2+} да бірге түсуі мүмкін. Ал Fe(OH)_3 тұнбасы болмаса жеке кальций иондары бұл жағдайда тұнба бермейді.

Қосарланатұну процесі жүруінің негізгі себептері – адсорбция, окклюзия және изоморфизм.

11.5.4.1. Адсорбция

Иондардың ионды-кристалдық тұнбалармен адсорбциялануы тұнбаның бетіндегі иондардың маңайында электростатикалық өріс болуына негізделген. Осының нәтижесінде кристалдың беткі қабатындағы катиондар өзіне аниондарды тартып қосып алады, ал тұнбаның беткі қабатындағы аниондар ерітіндідегі катиондарды өзіне тартады. Иондардың адсорбциялану қабілеттігі олардың ерітіндідегі концентрациясына және зарядына байланысты. Ерітіндінің концентрациясы мен иондардың заряды неғұрлым жоғары болса, соғұрлым олардың адсорбциялану қабілеттігі артады. Ерітіндідегі зарядтары және концентрациясы бірдей иондардың таңдамалы адсорбциясы Панет-Фаянс-Ган заңдылығына бағынады. Бұл заң бойынша ионды-кристалдық тұнба алдымен оның құрамына кіретін бір ионмен нашар еритін, не нашар ионизацияланатын қосылыс беретін иондарды адсорбциялайды. Сонымен қатар кристалдық тордағы иондардың әсерінен көбірек деформацияланатын иондар жеңіл адсорбцияланады. Мысалы, AgI тұнбасымен күміс ацетаты күміс нитратына қарағанда күштірек адсорбцияланады, себебі CH_3COOAg ерігіштігі AgNO_3 -ке қарағанда төмен.

Адсорбциялану қабілеттігіне адсорбцияланатын иондардың мөлшері де әсер етеді. Тұнбадағы біртектес иондармен мөлшері бірдей иондардың адсорбциялану мүмкіншілігі жоғары. Мысалы, CaSO_4 тұнбасы Ra^{2+} иондарын адсорбцияламайды, ал BaSO_4 тұнбасы толық адсорбциялайды десе болады. Ra^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} иондарының иондық радиустарын (1,43; 1,35 және 0,99 Å сәйкес) салыстырса Ca^{2+} мен Ra^{2+} иондарының мөлшері жуық мәнмен 1,5 есеге ажырайды. CaSO_4 тұнбасының Ra^{2+} иондарын адсорбцияламау себебі осы айырмашылықта.

Тұнбаның қоспаларды адсорбциялау қабілеттігі оның беткі қабаты үлкейген сайын артады. Сондықтан адсорбцияланған қоспалардың саны тұнба бөлшектерінің мөлшеріне өте байланысты. Аморфты тұнбаларда адсорбция құбылысы ең көп мөлшерде жүреді, ұсақ кристалды тұнбалардың адсорбцияла-

ғыш қабілеттігі аморфты тұнбаларға қарағанда кем, қоспаларды ең аз адсорбциялайтын тұнба – кристалды тұнбалар.

11.5.4.2. Окклюзия

Окклюзия құбылысында тұнбаны ластайтын заттар тұнба бөлшектерінің ішінде жүреді. Бұл заттар тұнбаның кристалдық торын құруға қатыспайды. Окклюзияның адсорбциядан айырмашылығы қосарланатұнған қоспалар тұнбаның беткі қабатында емес, оның ішкі құрылысына кіреді. Окклюзия әртүрлі себептерден тууы мүмкін: кристаллизациялану процесінде қоспаларды ұстап қалу, кристаллизациялану процесі жүріп жатқанда адсорбциялау, тұнба мен қосарланатұнатын қоспаның арасында химиялық қосылыс түзілу.

Пайда болатын кристалдар әбден дұрыс кристалдық тор түзбейді. Оларда ерітінділермен толатын ұсақ жарықтар, қуыстар болуы мүмкін. Сонымен қатар ұсақ кристалдар қосылғанда олардың арасында ерітіндінің қалып қалу мүмкіншілігі бар. Бөгде қоспалардың механикалық жолмен тұнбаларды ластауы кристаллизациялану құбылысы тез жүргенде артады, себебі бұл кезде дұрыс кристалдық тор түзіліп үлгірмейді.

Химиялық анализ жағдайында тұнба ерітіндіге дайын түрінде енгізілмейді, ол тұндырғышты құйғанда ғана пайда болады. Бұл жағдайда алдымен әрмен қарай ептеп өсетін ұсақ дәнді кристалдар пайда болады және олардың беткі қабаты сәйкес заттардың жаңа қабатымен қапталуына байланысты үнемі жаңарып отырады. Бұл үнемі жаңарып тұратын кристалдардың беткі қабаты ерітіндідегі әртүрлі қоспаларды үздіксіз адсорбциялайды. Кристалдар өскенде бұл қоспалар ептеп тұнбаның кристалдық торына кіретін иондармен ығыстырылады. Бірақ мұндай ығысу толық жүрмеуі мүмкін, сондықтан тұнбаның тұну жағдайына байланысты қоспаның аз не көп мөлшері өсіп жатқан тұнбаның ішінде қалады.

Сонымен окклюзия құбылысы жүруінің бір себебі – қоспалардың тұнба қалыптасып жатқанда адсорбциялануы. Еске алатын жағдай – жоғарыда келтірілген иондардың адсорбциялану заңдылығы мұнда да сақталады. Мысалы, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тұнбасымен $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ тұзынан гөрі $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ тұзы көбірек

окклюзияланады, себебі натрий оксалатының калий оксалатына қарағанда ерігіштігі төмен.

Окклюзия процесінде ерітінділерді құйып араластыру ретінің маңызы зор. Мысалы, BaSO_4 тұнбасын BaCl_2 ерітіндісіне H_2SO_4 ерітіндісін тамшылап құйып алсақ, тұнба түзілу Ba^{2+} иондарының артық мөлшері бар ортада жүреді. Сондықтан тұнба Ba^{2+} катиондарын, оған қарама-қарсы ион ретінде Cl^- аниондарын адсорбциялап BaCl_2 тұзымен ластанып түседі. Керісінше, BaSO_4 тұнбасын H_2SO_4 ерітіндісіне BaCl_2 ерітіндісін тамшылап құйып тұндырсақ BaSO_4 кристалдары SO_4^{2-} аниондарының артық мөлшері бар ортада түзіледі. Кристалдар SO_4^{2-} аниондарын адсорбциялап теріс зарядталады, қарама-қарсы ион ретінде ерітіндіден катиондарды адсорбциялайды. Сондықтан тұнбаның құрамында H_2SO_4 , не басқа сульфаттардың қоспасы болады. Осыдан мынандай ереже қорытып шығаруға болады: егер тұндыру кезінде ерітіндіде тұнбаның құрамына кіретін аниондар артық мөлшерде жүрсе, онда көбінесе бөгде катиондар окклюзияланады, керісінше, егер тұнба аттас катиондар артық жүрген ерітіндіден түсірілсе, онда көбінесе бөгде аниондар окклюзияланады.

11.5.4. 3. Изоморфизм (аралас кристалдардың түзілуі)

Бірлескен кристалды тор түзіп кристаллизацияланатын заттарды изоморфты заттар дейді. Кристаллизациялану нәтижесінде аралас кристалдар пайда болады. Изоморфизм құбылысының негізі – координациялы саны бірдей және радиустары жуық иондардың кристалдық торда бір-бірінің орнын баса алуында. Мысалы, Ra^{2+} ионының ($1,52 \text{ \AA}$) радиусы Ba^{2+} ионының радиусына ($1,43 \text{ \AA}$) жуық болғандықтан BaSO_4 және RaSO_4 – изоморфты сульфаттар. Сондықтан BaSO_4 тұнбасын құрамында аз мөлшерде Ra^{2+} иондары бар ерітіндіден тұндырса, бұл иондар Ba^{2+} иондарымен бірге пайда болған тұнбаның кристалдарын түзуге қатысады. Яғни, радий сульфаты барий сульфатымен изоморфизм құбылысы нәтижесінде қосарлана тұнады. Изоморфизм құбылысының әсерінен BaCl_2 және KMnO_4 қоспасы бар ерітіндіге аз мөлшерде қышқыл ортаға дейін күкірт қышқылын қоссақ, күлгін түске боялған тұнба алынады. BaSO_4 -

пен қатар KMnO_4 -тің біраз мөлшері қосарлана түсіп, тұнбаны ластанды. Бұл мысалда әдеттегідей бір ион изоморфты ауыспай, екі ион изоморфты ауысады. Ba^{2+} мен SO_4^{2-} иондарының кристалдық тордағы орнын K^+ мен MnO_4^- иондары басады, себебі бұл қос иондардың жалпы мөлшері шамалас.

11.5.4.4. Соңынан тұну

Алғашқыда алынған таза тұнбаны сол ерітіндіде қалдырса, ол басқа заттың баяу соңынан тұнуы нәтижесінде ластануы мүмкін. Мысалы, кальций оксалатын магний иондары бар ерітіндіден тұндырса, алғашқыда таза CaC_2O_4 тұнбасы түседі. Егер осы тұнбаны ерітіндіде қалдырса оның бетіне бірте-бірте MgC_2O_4 тұна бастайды. Осы сияқты Cu^{2+} мен Zn^{2+} иондары бар қышқыл ерітіндіден күкіртті сутегін жіберсе, алдымен таза қара мыс сульфиді түседі, бұл ортада мырыш сульфиді түзілмеу керек. Бірақ тұнбаны ерітіндіде қалдырса қара тұнбаның беті ақ мырыш сульфидінің тұнбасымен жабылады.

Негізгі тұнба ерітіндіде қалдырылғанда Панет-Фаянс-Ган ережесі бойынша тұнбаның беткі қабатында тұндырғыштың әжептәуір мөлшері адсорбцияланады, сондықтан оның концентрациясы тұнбаның беткі шекарасында артады. Осының нәтижесінде тұнбаның бетінде екінші заттың иондарының көбейтіндісі (ИК) оның ерігіштік көбейтіндісімен (ЕК) артады да, оның тұнбаға түсу жағдайы пайда болады. Соңынан тұну процесін азайту үшін тұнба мен ерітіндінің жанасу уақытын қысқарту керек.

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. AgBr тұнбасының ерігіштігі ерітіндіге а) $0,1\text{M KBr}$, $0,1\text{M KNO}_3$ күйінде қалай өзгереді?
2. ЕК ұқсас MgF_2 және BaCO_3 тұнбаларының ерігіштіктері бірдей ме?
3. BaSO_4 , BaCO_3 , AgCl , ZnS тұнбаларының қайсысының ерігіштігі ерітіндінің рН-на тәуелді емес? Неге ?
4. Қай ерітіндіде барийдің бихроматпен тұнбасы толық тұнады: 1) CH_3COOH , 2) HCl 3) CH_3COONa ?
5. CaCO_3 пен CaC_2O_4 тұнбаларының ЕК ұқсас, бірақ CaCO_3 сұйытылған сірке қышқылында жеңіл ериді, ал CaC_2O_4 ерімейді. Неге ?

6. CaCO_3 -тің моляры ерігіштігі 0,0069 г/л тең. CaCO_3 -тің ЕК есептеңіздер.

7. $\text{EK}(\text{PbSO}_4)=1,6 \cdot 10^{-8}$; $\text{EK}(\text{PbJ}_2)=1,1 \cdot 10^{-9}$. Осы тұнбалардың моль/л және г/л өлшемдері мен есептелген ерігіштіктерін табыңыз. Неге ЕК төмен тұздың ерігіштігі жоғары?

8. Таза сумен салыстырғанда CaC_2O_4 -тің ($\text{EK}(\text{CaC}_2\text{O}_4)=2,3 \cdot 10^{-9}$) ерігіштігі 0,01M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ерітіндісінде неше есе азаяды? Есептеуді: а) активтік коэффициентті еске алмай, б) активтік коэффициентті еске алып жүргізіңіздер.

9. 0,001M SrCl_2 және 0,0001 M K_2SO_4 ерітінділерінің бірдей көлемін араластырғанда тұнба түсе ме? $\text{EK}(\text{SrSO}_4)=3,2 \cdot 10^{-7}$.

10. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ерітіндісіне а) H_2SO_4 -тің эквивалентті мөлшерімен, б) 0,01 M моль/л H_2SO_4 артық қалатындай етіп әрекеттестірсе 100 мл ерітіндіде Pb^{2+} иондарының неше грамы қалады? $\text{EK}(\text{PbSO}_4)=1,6 \cdot 10^{-8}$.

11. $\text{EK}(\text{AgJ})=8,3 \cdot 10^{-17}$; $\text{EK}(\text{PbJ}_2)=7,1 \cdot 10^{-9}$; $\text{EK}(\text{BiJ}_3)=8,1 \cdot 10^{-19}$. Келтірілген иодидтердің: а) суда, б) 0,1M NaJ ерітіндісінде, в) 0,1M сәйкес катионның ерітіндісіндегі ерігіштігін тауып, оларды ерігіштіктерінің кемуіне сәйкес орналастырыңдар.

12. $\text{EK}(\text{AgCl})=1,78 \cdot 10^{-10}$; $\text{EK}(\text{PbSO}_4)=1,6 \cdot 10^{-8}$. Осы тұнбалардың 0,05M KNO_3 ерітіндісіндегі ерігіштігін табыңыз.

13. Ag_2CO_3 ($\text{EK}=8,2 \cdot 10^{-12}$), Ag_3PO_4 ($\text{EK}=1,3 \cdot 10^{-20}$) тұнбаларының рН 3; 6 және 9 сәйкес ерітінділердегі ерігіштігін табыңыз. H_2CO_3 ($\text{Ka}_4=5 \cdot 10^{-7}$; $\text{Ka}_2=5 \cdot 10^{-11}$); H_3PO_4 ($\text{K}_1=7 \cdot 10^{-3}$; $\text{Ka}_2=6 \cdot 10^{-8}$; $\text{Ka}_3=4 \cdot 10^{-13}$).

14. $\text{EK}(\text{CaC}_2\text{O}_4)=2 \cdot 10^{-9}$. Осы тұнбаның ерітіндінің рН 1; 2; 3; 4; 5; 6 тең болғандағы ерігіштігін табыңыз. Алынған мәндерді график түрінде келтіріңіз. ($E_{\text{моль/л}} - \text{pH}$): $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{Ka}_1=5 \cdot 10^{-2}$; $\text{Ka}_2=5 \cdot 10^{-5}$).

15. Cu^{2+} және Mn^{2+} иондарын сульфид түрінде бөлу үшін ерітіндінің ең аз рН-ы неге сәйкес болу керек? $\text{EK}(\text{CuS})=6,3 \cdot 10^{-36}$; $\text{EK}(\text{MnS})=2,5 \cdot 10^{-10}$. H_2S : $\text{Ka}_1=10^{-7}$; $\text{Ka}_2=10^{-14}$.

16. AgSCN ($\text{EK}=1,1 \cdot 10^{-12}$) тұнбасының 0,1M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ерітіндісіндегі ерігіштігін табыңыз. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ үшін: $\beta_1=2 \cdot 10^3$; $\beta_2=7 \cdot 10^3$.

17. Мына мәндердің EK^{T} , EK^{K} , EK^{III} анықтамасын беріңіздер. Олар бір бірімен қалай байланысқан?

18. “Тұзды эффект” құбылысы деген қандай құбылыс?

19. Неге тұндыруда тұндырғыштың өте көп артық мөлшерін алмаған жөн?

20. Тұнбалардың қышқылдар мен сілтілерде еру себебі неде?

21. Қандай факторлар тұнбаның еруіне көбірек әсер етеді?

22. ЕК мен ϵ арасындағы байланысты қорытып шығарыңдар. Қандай факторлар осы мәндерге әсер етеді?

23. Кадмий, мыс, темір (III), мырыш сульфидтерін толық түсіруге сәйкес ерітіндінің рН есептендер. ЕК: $CdS(2 \cdot 10^{-28})$; $CuS(6 \cdot 10^{-36})$; $FeS(5 \cdot 10^{-18})$; $ZnS(2 \cdot 10^{-22})$.

24. Висмут, темір (II) фосфаттарын толық тұнбаға тұндыру үшін ерітіндінің рН неге сәйкес болу керек? $EK(FePO_4)=1 \cdot 10^{-22}$; $EK(BiPO_4)=1 \cdot 10^{-25}$.

Тест тапсырмалары

1. Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} иондары бар ерітіндіге тамшылап K_2CrO_4 ерітіндісі қосылады. Егер тұнбалардың ЕК төмендегідей болса, олар қандай ретпен тұна бастайды?

$$EK_{Ag_2CrO_4} = 1,2 \cdot 10^{-12}; EK_{BaCrO_4} = 1,3 \cdot 10^{-10}; EK_{PbCrO_4} = 2 \cdot 10^{-14};$$

$$EK_{CaCrO_4} = 7 \cdot 10^{-4}.$$

- 1) $PbCrO_4$, $BaCrO_4$, Ag_2CrO_4 , $CaCrO_4$;
 - 2) $PbCrO_4$, Ag_2CrO_4 , $BaCrO_4$, $CaCrO_4$;
 - 3) $CaCrO_4$, Ag_2CrO_4 , $BaCrO_4$, $PbCrO_4$;
 - 4) тұнбалардың тұну реті ЕК мәніне байланысты емес;
 - 5) барлық тұнбалар бірге тұна бастайды.
2. 0,1М КСІ және 0,1М K_2CrO_4 ерітінділерінің қоспасына тамшылап $AgNO_3$ қосқанда қандай түз ($AgCl$, Ag_2CrO_4), тұнбаға бірінші түседі?

$$EK_{Ag_2CrO_4} = 10^{-12} \quad EK_{AgCl} = 10^{-10}$$

- 1) Ag_2CrO_4 ;
 - 2) $AgCl$;
 - 3) тұнба түзілмейді;
 - 4) екі түз де бірге тұнады;
 - 5) дұрыс жауап берілмеген.
3. Барий сульфатының ерігіштігі оның қаныққан ерітіндісімен салыстырғанда 0,01М натрий сульфаты ерітіндісіндегі ерігіштігінен неше есе жоғары болады?

$$EK_{BaSO_3} = 1,0 \cdot 10^{-10}$$

- 1) 1000 есе; 2) 2200 есе; 3) 3500 есе; 4) 20 есе; 5) 4772 есе.
4. Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} қоспасына біртіндеп сода ерітіндісін қосқанда карбонаттар қандай ретпен тұнбаға түсе бастайды? (Иондардың концентрациясы бірдей).

$$EK_{BaCO_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}; EK_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}; EK_{SrCO_3} = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

- 1) $SrCO_3$; $BaCO_3$; $CaCO_3$;

- 2) BaCO_3 ; SrCO_3 ; CaCO_3 ;
 3) CaCO_3 ; SrCO_3 ; BaCO_3 ;
 4) SrCO_3 ; CaCO_3 ; BaCO_3 ;
 5) BaCO_3 ; CaCO_3 ; SrCO_3 .
5. 1 л CaCO_3 тұзының қаныққан ерітіндісінде 7×10^{-5} моль тұз ериді. Кальций карбонатының ерігіштік көбейтіндісі нешеге тең болады?
 1) $2,3 \times 10^{-8}$; 2) $7,5 \times 10^{-3}$; 3) $4,9 \times 10^{-9}$;
 4) $1,1 \times 10^{-5}$; 5) $6,5 \times 10^{-7}$.
6. 0,01 М KCl мен 0,001 М AgNO_3 ерітінділерінің тең көлемдерін араластырғанда күміс хлориді тұнбасы түзіле ме? $E_{\text{KAgCl}} = 10^{-10}$
 1) тұнба түзілмейді;
 2) тұнба түзіледі;
 3) қанықпаған ерітінді пайда болады;
 4) аса қаныққан ерітінді пайда болады;
 5) дұрыс жауап берілмеген.
7. Жалпы формуласы A_3B сәйкес тұнбаның қанық ерітіндісіндегі ерігіштігін есептеу үшін мына теңдікті пайдаланады:
 1) $[A] = \sqrt[3]{EK}$; 2) $[S] = 4\sqrt{\frac{EK}{27}}$; 3) $S = \sqrt[3]{2EK}$;
 4) $[A] = \sqrt[3]{\frac{EK}{4}}$; 5) $[B] = \sqrt[3]{EK}$.
8. Бірдей жағдайда қандай реактивтің көмегімен күмісті толығырақ тұнбаға түсіруге болады, егер $E_{\text{K(AgCl)}} = 1,78 \times 10^{-10}$, $E_{\text{K(Ag}_2\text{CrO}_4)} = 1,1 \times 10^{-12}$ болса?
 1) NH_4Cl ; 2) $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$; 3) KCl ; 4) K_2CrO_4 ;) Na_2CrO_4 .
9. Қандай нашар еритін қосылыстың толық тұнуы ерітіндінің рН-на тәуелсіз?
 1) Mg(OH)_2 ; 2) CaCO_3 ; 3) MnS ; 4) AgCl ; 5) CaSO_4 .
10. Тұндырғыштың (AgNO_3) эквивалентті мөлшерін тұнатын анионға қосқанда ол қандай қосылыс тәрізінде толық тұнады?
 1) AgCl $E_{\text{K(AgCl)}} = 1,78 \times 10^{-10}$;
 2) Ag_2CrO_4 $E_{\text{K(Ag}_2\text{CrO}_4)} = 1,1 \times 10^{-12}$;
 3) Ag_2CO_3 $E_{\text{K(Ag}_2\text{CO}_3)} = 6,2 \times 10^{-12}$;
 4. AgI $E_{\text{K(AgI)}} = 1 \times 10^{-16}$;
 5. Ag_3PO_4 $E_{\text{K(Ag}_3\text{PO}_4)} = 1,8 \times 10^{-18}$.
11. Егер $K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \times 10^{-7}$; $K_2(\text{HCO}_3^-) = 5,6 \times 10^{-11}$; $E_{\text{K(CaCO}_3)} = 4,8 \times 10^{-9}$; $E_{\text{K(CaC}_2\text{O}_4)} = 2,3 \times 10^{-9}$ болса, төмендегі қайсы тұжырым дұрыс болады?
 1) CaCO_3 және CaC_2O_4 бірдей рН-та тұнады;
 2) CaC_2O_4 тұну рН-на қарағанда, CaCO_3 тұну рН-ы төмен;

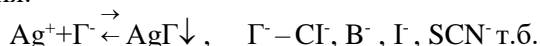
- 3) CaC_2O_4 тұну рН-на қарағанда, CaCO_3 тұну рН-ы жоғары;
 4) CaCO_3 және CaC_2O_4 күшті қышқыл ортада тұнады;
 5) CaCO_3 және CaC_2O_4 тұну процесі рН-қа тәуелді емес.
12. AgJ және AgCNS тұнбалары бар ерігіндіге KBr ерігіндісін қосқанда нені байқауға болады?
 $EK((\text{AgJ}) = 1 \times 10^{-16}$; $EK(\text{AgCNS}) = 1,1 \times 10^{-12}$; $EK(\text{AgBr}) = 7,7 \times 10^{-13}$.
- 1) ешқандай өзгеріс байқалмайды;
 - 2) AgBr тұнбаға түседі, AgJ ериді;
 - 3) AgBr тұнбаға түседі, AgCNS ериді;
 - 4) AgBr тұнбаға түседі, AgJ және AgCNS ериді;
 - 5) екі тұнба да ериді.
13. Жалпы формуласы A_aB_b сәйкес нашар еритін қосылыстың ерігіштігі қандай формуламен анықталады?
- 1) $S = \sqrt[a]{EK}$; 2) $S = \sqrt[b]{EK}$; 3) $S = a+b \sqrt{\frac{EK}{a^a b^b}}$; 4) $S = ab \sqrt{\frac{EK}{a \cdot b}}$;
 - 5) $S = \sqrt{\frac{EK}{a+b}}$.
14. Егер мына тұнбалардың Ag_2CrO_4 , AgSCN , CdCO_3 ерігіштік көбейтінділері сәйкесінше $1,1 \times 10^{-12}$; $1,1 \times 10^{-12}$; $2,1 \times 10^{-12}$ болса, олардың ерігіштіктері бірдей бола ма?
- 1) Ag_2CrO_4 және AgSCN ерігіштіктері бірдей;
 - 2) барлық тұздардың ерігіштіктері бірдей;
 - 3) CdCO_3 және Ag_2CrO_4 ерігіштіктері бірдей;
 - 4) CdCO_3 және AgSCN ерігіштіктері бірдей;
 - 5) барлық тұздардың ерігіштіктері әр түрлі.
15. Мына қосылыстардың қайсысының ерігіштігі ерігіндінің қышқылдығына тәуелсіз?
- 1) CaCO_3 ; 2) AgI ; 3) ZnS ; 4) $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$; 5) $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.
16. AgCl тұнбасына мына тұздардың NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ қайсысын қосқанда тұз эффектісі салдарынан тұнбаның ерігіштігі ең жоғары дәрежеде артады?
- 1) NaNO_3 ; 2) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 3) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;
 - 4) барлық тұздар тұнба ерігіштігін бірдей дәрежеде жоғарылатады;
 - 5) бұл тұздар AgCl ерігіштігін жоғарылатпайды.
17. $m\text{A} + n\text{B} \leftrightarrow \text{A}_m\text{B}_n$ (кат.) реакциясы бойынша түзілетін A_mB_n қосылысы үшін ерігіштік көбейтіндісінің теңдеуі қалай жазылады:
- 1) $EK = \frac{[\text{A}]^m [\text{B}]^n}{[\text{A}_m\text{B}_n]}$;

- 2) $EK = [A]^m \times [B]^n$;
- 3) $EK = [A]^m + [B]^n$;
- 4) $EK = m[A] \times n[B]$;
- 5) $EK = m[A] + n[B]$.
18. Егер $EK(CaSO_4)=9,1 \times 10^{-6}$; $EK(Hg_2SO_4)=6,8 \times 10^{-7}$;
 $EK(PbSO_4)=1,6 \times 10^{-8}$; $EK(BaSO_4)=1,1 \times 10^{-10}$ болса, мына
сызбанұсқалармен көрсетілген реакциялардың қайсысы жүруі мүмкін?
- 1) $PbSO_4(к.) + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4 + Pb^{2+}$;
- 2) $Hg_2SO_4(к.) + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4 + Hg_2^{2+}$;
- 3) $BaSO_4(к.) + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4 + Ba^{2+}$;
- 4) $PbSO_4(к.) + Hg_2^{2+} \rightarrow Hg_2SO_4 + Pb^{2+}$;
- 5) $PbSO_4(к.) + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 + Pb^{2+}$.
19. HgS тұнбасының еруі мына реакция теңдеуімен жүретін болса:
 $2HgS(к.) + 4HCl + 4KI = 2H_2S \uparrow + K_2[HgI_4] + K_2[HgCl_4]$,
оның еру себебін □ алай т □ сіндіруге болады?
- 1) тотығу-тотықсыздану процестерімен;
- 2) ерітіндінің күшті сұйылуымен;
- 3) комплекс түзу реакциясымен;
- 4) тұнбаның газ тәрізді қосылысқа айналуымен;
- 5) аралас – тотығу-тотықсыздану және комплекс түзілу процестері әсерінен еруімен.
20. Cl^- , Br^- , I^- иондары бар ерітіндіге күміс нитратының ерітіндісімен әсер еткенде бұл иондар қандай ретпен тұнбаға түседі?
 $EK(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $EK(AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$; $EK(AgBr) = 5,2 \cdot 10^{-13}$.
- 1) $AgBr$; AgI ; $AgCl$.
- 2) $AgCl$; $AgBr$; AgI .
- 3) AgI ; $AgBr$; $AgCl$.
- 4) $AgBr$; $AgCl$; AgI .
- 5) AgI ; $AgCl$; $AgBr$.

ТҮНДЫРЫП ТИТРЛЕУ ӘДІСТЕРІ

12.1. Тұндырып титрлеу әдісінің мәні

Тұндыру әдісінде титрлеуге тұнба алу реакциялары пайдаланылады. Пайдаланылатын реакциялар титриметриялық әдістердегі реакцияларға қойылатын жалпы шарттарға жауап берулері керек, бірақ тұндыру әдісінде мұндай реакциялардың саны аз. Ол- күмістің нашар еритін қосылыстарын алу – аргентометрия:



Галогенидтерді анықтауға олардың нашар еритін сынапты тұздарын алу реакцияларын да пайдалануға болады: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$, Hg_2I_2 т.б. (меркурометрия). Титриметрияда Zn^{2+} иондарын $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ерітіндісімен тұнбаға түсіру $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$ реакциясы да пайдаланылады. Кейде SO_4^{2-} иондарын анықтауға BaSO_4 тұнбасын алу реакциясын пайдалануға болады, бірақ қоса тұну нәтижесінде тұнба ластанып, анықтау қатесі ~3% шамасында болады.

12.2. Титрлеу қисықтары

Тұндыру әдісінде титрлеу қисығының маңызы зор, себебі бұл қисық әдісті анализге пайдалануға болатынын не болмайтынын анықтайды және қажетті индикаторды таңдап алуға мүмкіндік береді. Тұндырып титрлеуде, мысалы аргентометрияда титрлеу қисығы мына координаттарда салынады: $[\text{Г}^-] - V_{\text{AgNO}_3}$, $p\text{Г}^- - V_{\text{AgNO}_3}$ не $[\text{Ag}^+] - V_{\text{AgNO}_3}$, $p\text{Ag} - V_{\text{AgNO}_3}$.

25,00 мл 0,100М NaCl ерітіндісін 0,100М AgNO₃ ерітіндісімен титрлеуді қарастырайық:

1) Титрлегенге дейін Cl⁻ концентрациясы алынған NaCl – дың жалпы концентрациясына тең:

$$[Cl^-] = C_{NaCl} = 10^{-1}, -\lg[Cl^-] = pCl = 1; pCl = -\lg[Cl^-] = 1,0.$$

2) Титрлей бастағанда эквивалентті нүктеге дейін ерітіндіде NaCl-дың артық мөлшері жүргендіктен:

$$[Cl^-] = \frac{C_{NaCl} \cdot V_{NaCl} - C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}}{V_{NaCl} + V_{AgNO_3}}; -\lg[Cl^-] = pCl$$

$[Ag^+]h[Cl^-] = EK_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ болғандықтан, ертіндідегі Ag⁺ концентрациясы $[Ag^+] = \frac{EK_{AgCl}}{[Cl^-]}$, не $pAg + pCl = pEK = 9,76$.

$$pAg = pEK - pCl.$$

3) Эквивалентті нүктеде AgCl тұнбасының қаныққан ертіндісі пайда болады, сондықтан:

$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{EK(AgCl)}, pCl = pAg = pEK_{AgCl}/2.$$

$$[Cl^-] = [Ag^+] = 1,33 \cdot 10^{-5} M; pAg = pCl = 4,88.$$

4) Эквивалентті нүктеден кейін ерітіндіде AgNO₃ артық мөлшерде пайда бола бастайды, сондықтан Ag⁺ иондарының концентрациясы артық құйылған AgNO₃ концентрациясымен анықталады:

$$[Ag^+] = \frac{C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} - C_{NaCl} \cdot V_{NaCl}}{V_{AgNO_3} + V_{NaCl}}; -\lg [Ag^+] = pAg, pCl =$$

$$pEK - pAg.$$

Титрлеуге сәйкес сандық мәндер 12.1 – кестеде келтірілген.

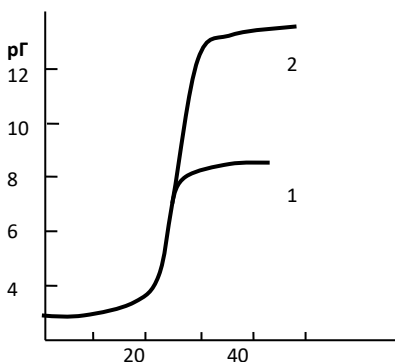
12.1 – кесте

25,00 мл 0,100 М NaCl ерітіндісін 0,100 М AgNO₃ ерітіндісімен титрлеу нәтижесі

V _{AgNO₃} , мл	[Cl ⁻]	pCl	[Ag ⁺]	pAg
0,00	1,00h10 ⁻¹	1,00		
20,00	1,11h10 ⁻²	1,95	1,60h10 ⁻⁸	7,81
24,00	2,04h10 ⁻³	2,69	8,73h10 ⁻⁸	7,07
24,90	2,00h10 ⁻⁴	3,70	8,90h10 ⁻⁷	6,06
24,99	2,00h10 ⁻⁵	4,70	8,90h10 ⁻⁶	5,06
25,00	1,33h10 ⁻⁵	4,88	1,33h10 ⁻⁵	4,88

25,01	$6,16 \cdot 10^{-6}$	5,21	$2,89 \cdot 10^{-5}$	4,55
25,10	$8,90 \cdot 10^{-7}$	6,05	$2,00 \cdot 10^{-4}$	3,71
26,00	$9,08 \cdot 10^{-8}$	7,04	$1,96 \cdot 10^{-3}$	2,72

Қышқылды-негіздік титрлеудің анализіндегі сияқты бұл титрлеуде де пайдаланатын ерітінділердің концентрациясы артқан сайын титрлеу қисығының эквивалентті бөлігі кеңейеді. Эквивалентті бөлімінің кеңеюіне алынатын тұнбаның ерігіштік көбейтіндісінің азаюы да әсер етеді (12.1-сурет, 2-қисық). 12.1 – суреттегі 1 және 2-қисықтарды салыстырғанда, KI ерітіндісін AgNO_3 ерітіндісімен титрлегенде ($E_{\text{AgI}}=8,3 \cdot 10^{-17}$) эквивалентті бөлім $pI=4,70 \div 11,38$ аралығында жатыр, ал NaCl –ды титрлегенде $pCl=4,70 \div 5,21$. Мұндай айырмашылық AgI тұнбасының ерігіштігінің AgCl тұнбасына қарағанда 10^6 есе төмен болуында.



12.1. – сурет. 1– 25,00 мл 0,100 М NaCl ерітіндісін 0,100 М AgNO_3 ерітіндісімен титрлеу; 2 – 25,00 мл 0,100 М KI ерітіндісін 0,1М AgNO_3 ерітіндісімен титрлеу қисықтары.

12.3. Эквивалентті нүктені анықтау жолдары

1) Индикаторсыз "тең лайлану" (Гей-Люссак) әдісі.

Титрлеудің аяғында титрлеп жатқан ерітіндінің екі тамшысын алып оның біреуіне AgNO_3 , екіншісіне NaCl ерітінділерінің бір-бір тамшысын қосады. Қай жағдайға дейін титрлеуіне байланысты мынадай өзгерістер болуы мүмкін:

а) Эквивалентті нүктеге дейін ерітіндіде артық Cl^- – иондары болғандықтан AgNO_3 құйған тамшы лайланады. NaCl құйған тамшы өзгеріссіз қалады;

б) Эквивалентті нүктеден кейін керісінше NaCl құйған тамшы лайланады, себебі ерітіндіде Cl⁻ иондарымен тұнба түзетін артық қосылған Ag⁺ иондары бар.

в) Эквивалентті нүктеде тұнбаның үстінде тек AgCl тұзының қаныққан ерітіндісі болғандықтан AgNO₃ құйған тамшы мен NaCl құйған тамшы біртектес иондардың AgCl-дың ерігіштігін төмендетуіне байланысты бірдей лайланады. Сондықтан титрлеуді алынған екі тамшы бірдей лайланғанда тоқтатады.

2) Индикаторларды пайдаланып титрлеу:

а) Титрантпен (AgNO₃) түсті тұнба беретін индикатор – K₂CrO₄ (*Мор әдісі*). K₂CrO₄ бейтарап не әлсіз негіздік ортада күміс ионымен қызыл түсті Ag₂CrO₄ тұнбасын түзеді. ($EK_{Ag_2CrO_4} = 2,45 \cdot 10^{-12}$). Хлорид ионын K₂CrO₄ индикаторын пайдаланып титрлегенде алғашқыда AgCl тұнбаға түседі де, эквивалентті нүктеге жеткенде қызыл-қоңыр Ag₂CrO₄ түсе бастайды. Титрлеуді ерітіндінің рН 6,5 ÷ 10,3 аралығында жүргізеді. Себебі рН < 6,5 болса Ag₂CrO₄ ериді, ал рН > 10,3 болса AgOH тұнуы мүмкін. Бұл тұнба қоңыр түсті күміс оксидіне Ag₂O айналады.

Эквивалентті нүктені дұрыс анықтау үшін ерітіндідегі CrO₄²⁻ -ионының концентрациясы күміс иондарымен Ag₂CrO₄ тұнбасын дәл эквивалентті нүктеде түзетіндей жеткілікті болуы керек. 12,1 – кестеде көрсетілгендей эквивалентті нүктеде [Ag⁺] = 1,33 · 10⁻⁵ моль/л. Күміс ионының осы концентрациясымен Ag₂CrO₄ тұнбасын тұндыруға қажет CrO₄²⁻ ионының концентрациясы:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{EK_{Ag_2CrO_4}}{[Ag^+]^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{(1,33 \cdot 10^{-5})^2} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Мор әдісі хлорид және бромид иондарын анықтауда қолданылады.

б) Титрантпен (NH₄SCN) -пен түсті комплекс беретін индикатор [Fe(III)-тұздары] – *Фольгард әдісі*. Бұл әдісте кері титрлеу тәсілі қолданылады.

Күміс иондарының тиоцианат – иондарымен әрекеттесу реакциясы $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN} \downarrow$ галогенидтерді кері титрлеу тәсілімен анықтауға мүмкіндік береді. Бұл әдісте анализдейтін ерітіндіге артық мөлшерде AgNO_3 –тің титрленген ерітіндісі құйылады. Реакцияға қатыспай қалған күмістің мөлшері KSCN не NH_4SCN ерітіндісімен Fe^{3+} иондарының қатысында кері титрленеді. Күміс иондары түгел AgSCN түрінде тұнбаға түскеннен кейін артық құйылған SCN^- ерітіндіде темірдің қызыл тиоциантты комплекстерін түзеді: $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$. Fe^{3+} иондарының гидролизденуін басу үшін Фольгард әдісімен титрлеу қышқыл ортада $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 0,1\text{M}$ жүргізіледі. Бұл әдіспен Cl^- иондарын анықтағанда эквивалентті нүктеде пайда болған ерітіндінің қызыл бояуы біраз уақыттан кейін жойылып кетеді. Себебі AgCl ерігіштігі AgSCN қарағанда көп ($E_{\text{KAgCl}}=1,78 \cdot 10^{-10}$, $E_{\text{KAgSCN}}=1,07 \cdot 10^{-12}$), болғандықтан мына реакция жүруі мүмкін:



Екі тұнбамен (AgCl және AgSCN) ерітіндінің арасында тепе – теңдік орнағаннан кейін ерітіндінің қызыл түсті бояуы түссізденбей қайта пайда болады, яғни $[\text{Ag}^+] = (E_{\text{KAgCl}} / [\text{Cl}^-]) = (E_{\text{KAgSCN}} / [\text{SCN}^-])$

Осыдан тепе-теңдік орнағанда:

$$[\text{Cl}^-] / [\text{SCN}^-] = E_{\text{KAgCl}} / E_{\text{KAgSCN}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,07 \cdot 10^{-12}} = 166.$$

Ерітіндінің бояуы жойылмау үшін 12,1 –реакция бойынша пайда болған Cl^- иондарының концентрациясы SCN^- иондарының концентрациясынан 166 есе көп болуы керек, яғни 12,1 – реакцияның оңға қарай ығысуы керек. Бұл титрлеу қатесін көбейтеді.

Хлорид иондарын Фольгард әдісімен анықтау дәлдігін атртырудың әртүрлі жолы бар, соның ішінде ең сенімді жолы – AgCl тұнбасын ерітіндіден сүзіп бөліп алып, қалған ерітіндідегі артық жүрген Ag^+ иондарын тиоцианатпен титрлеу. Фольгард

әдісімен Br^- және I^- иондары үлкен дәлдікпен титрленеді, себебі AgBr және AgI тұнбаларының ЕК мәндері күміс тиоцианатының ЕК – нен төмен.

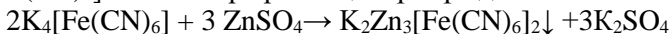
в) адсорбциялық индикаторлар (Фаянс әдісі).

Адсорбциялық индикаторлар – белгілі жағдайда тұнбаның беткі қабатында адсорбцияланып өзінің түсін өзгертетін органикалық әлсіз протолиттік (HInd) қасиеті бар бояғыштар.

Панет – Фаянс – Ган заңдылығы бойынша тұнбаға бірінші болып тұнбамен біртектес иондар адсорбцияланады. Мысалы, хлоридтерді күміс нитратымен титрлегенде AgCl тұнбасы эквивалентті нүктеге дейін Cl^- – иондарын адсорбциялайды. Теріс зарядты бейтараптау үшін тұнбаға ерітіндіден оң зарядталған иондар тартылады: $\text{AgCl}/n\text{Cl}^- / n\text{Na}^+$. Эквивалентті нүктеден кейін тұнбаға артық құйылған Ag^+ иондары адсорбцияланады. Тұнбаның оң зарядын бейтараптау үшін оған ерітіндіден теріс зарядталған иондар тартылады, соның ішінде индикатордың да аниондары бар: $\text{AgCl}/n\text{Ag}^+ /n\text{Ind}^-$. Адсорбцияланған индикатор аниондары өзінің түсін өзгертеді. Мысалы, индикатор ретінде сары – жасыл түсті флуоресцеин пайдаланылса, адсорбцияланған флуоресцеин аниондарының күміс ионының әсерінен поляризациялануы нәтижесінде тұнбаның беті қызарады. Поляризациялау әсері Ag^+ және Ind^- иондары тұнбаның бетінде тығыз жанасқанда пайда болады. Ал ерітіндіде жүрген күміс иондары мен флуоресцеин бір – біріне әсер етпейді. Флуоресцеин қатысында титрлеуді ерітіндінің pH $7 \div 10$ арасында жүргізеді, себебі флуоресцеин әлсіз қышқыл болғандықтан ($\text{pK}_a \approx 8$) Ind^- иондарының қажетті мөлшері $\text{pH} > 6,5$ пайда болады, ал $\text{pH} > 10,3$ Ag_2O тұнбасы түсе бастайды. $\text{pK}_a=2$ сәйкес тетрабромфлуоресцеинді (эозин) қышқылдық ортада да ($\text{pH}=2$) индикатор ретінде пайдалануға болады. Эозинді Cl^- иондарынан басқа галогенидтерді – I^- , Br^- , SCN^- титрлеуде ойдағыдай қолданады. Эозин AgCl тұнбасымен Cl^- иондарынан бұрын адсорбцияланады, сондықтан тұнба титрлей бастағаннан-ақ қызыл түске боялады.

Мырышты гексацианоферрат(II) калийдің ерітіндісімен титрлеу.

Мырыш иондары (Zn^{2+}) бейтарап, не қышқылды ортада $K_4[Fe(CN)_6]$ мен нашар еритін қостұз түзеді:



Эквиваленті нүктені екі жолмен анықтауға болады:

1) *сыртқы индикатор пайдалану*. Сыртқы индикаторлар ретінде аммоний молибдаты, темір(III) хлориді, уранил ацетаты не нитраты қолданылады. Эквиваленті нүктені анықтау үшін ақ пластинкаға индикатордың, мысалы 1% уранил нитратының, бір тамшысын тамызады. Титрлеу аяғына жақындағанда титрлеп жатқан ерітіндінің бір тамшысын алып индикатордың үстіне тамызады. 30 секундтан кейін қоспаның түсі қараяды. Егер тамшы қызыл қоңыр түске боялса, бұл титрлеу эквивалентті нүктеге жеткенін көрсетеді. Сыртқы индикаторды пайдалану химиктен үлкен тәжірибені талап етеді.

2) *Ішкі индикатор пайдалану*. Ішкі индикатор ретінде дифениламин мен гексацианоферат(III) калийдің қоспасын алуға болады. Дифениламин – тотығу – тотықсыздану индикаторы. Ерітіндінің потенциалы $+0,76В$ -тан (қалыпты сутегі электродымен салыстырғанда) көп болса, түссіз дифениламин көк түсті дифенилбензидинге дейін тотығады. Потенциал $+0,76В$ – тан кіші болса, керісінше, индикатордың көк түсі тотықсыздану нәтижесінде жойылады.

$K_4[Fe(CN)_6]$ ерітіндісін мырыш тұзының ертіндісімен титрледуді қарастырайық. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ және $[Fe(CN)_6]^{4-}$ иондары бар ерітіндінің тотығу – тотықсыздану потенциалы былай анықталады:

$$E = E^0 + 0.0581g \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}} \quad (12.2)$$

$Fe(CN)_6]^{3-}$ пен $Fe(CN)_6]^{4-}$ иондарының қоспасы бар қышқыл ерітіндінің потенциалы дифениламинді тотықтыру потенциалынан әлдеқайда кем. Егер осы ертіндіге мырыш тұзын қоса, онда $[Fe(CN)_6]^{4-}$ иондары $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ түрінде тұнбаға түсе бастайды. Тұнба түзілу нәтижесінде $[Fe(CN)_6]^{4-}$ иондарының концентрациясы азайып, (12.2) теңдік бойынша ерітіндінің тотығу - тотықсыздану потенциалы артады.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ иондары түгел тұнбаға түсіп болғаннан кейін әрмен қарай құйылған мырыш иондарының аз мөлшерінен тотыққан индикатордың көк түсі пайда болады.

Бұл титрлеуді кері жолмен де жүргізуге болады. Мырыш тұзының қышқыл ерітіндісіне аз мөлшерде дифениламин мен $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ қоспасын құйғанда ерітінді көк түске боялады. Ерітіндінің көк түсі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – мен титрленгенде мырыш түгел $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ тұнбасына айналғанша сақталады. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – нің алғашқы артық тамшысы индикатордың көк түрін түссіз түріне дейін тотықсыздандырады, яғни эквивалентті нүктеге жеткенде көк ертінді түссізденеді.

Титрлеу жолы. 25,0мл мырыш сульфатының ертіндісіне 25,0мл – ден 75 мл – ге дейін су, 2г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 10 мл- ден 30 мл- ге дейін 6М($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$), 2-3 тамшы дифениламин қосады. Ерітінді көк түске боялғанша күтеді. Содан кейін концентрациясы белгілі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ерітіндісімен көк түсті ерітіндіні түссізденгенше титрлейді, эквивалентті нүктеге жақындағанда титрлеуді баяулатады.

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ерітіндісінің титрін мырыш (II) ерітіндісі арқылы анықтайды. Ол үшін дәл өлшенген таза мырыш өлшем колбасында сұйытылғын күкірт қышқылымен ерітіледі. Ерітіндінің дәл концентрациясын өлшеп алынған мырыштың нақты мөлшері бойынша анықтайды.

Осы анықтауда мырыштың $f_{\text{эКВ}} = 1/2$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ үшін $f_{\text{эКВ}} = 1/3$ – ге тең, себебі мырыштың бір ионы екі калий ионын алмастырады, ал $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ бір ионына мырышпен алмасу реакциясында үш калий ионы сәйкес келеді.

12.4 Әдістің практикада қолданылуы

Тұндырып титрлеу әдісінде титрлеуге тұнба алу реакциялары қолданылады: күміс галогендерін (аргентометриялық титрлеу) және сынап (I) галогендерін (меркурометриялық титрлеу) алу реакциялары. Сонымен қатар титриметрияда Zn^{2+} иондарын $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ерітіндісімен тұнбаға түсіру реакциясы қолданылады.

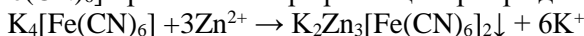
12.4.1 Аргентометриялық титрлеу

Аргентометриялық титрлеуде эквивалентті нүктені анықтауға пайда болған тұнбаның адсорбциялану қасиеті (адсорбциялық индикаторлар), не болмаса титранттың артық мөлшерімен химиялық әрекеттесетін индикаторлар (калий хроматы) қолданылады. Бұл титрлеулер тек әлсіз қышқыл ортада жүргізіледі, себебі сілтілік ортада титрант күміс оксидін беріп бұзылады, ал қышқыл ортада қолданылатын индикаторлардың индикаторлық қасиеті байқалмайды.

Бұл әдісте титрант ретінде күміс нитраты қолданылады, ал анықтайтын иондар: галогендер (I^- , Br^- , Cl^-) және роданид (SCN^-) иондары. Кері титрлеу әдісін қолданып күміс иондарын анықтауға болады.

12.4.2 Мырышты $K_4[Fe(CN)_6]$ ерітіндісімен титрлеп анықтау

Мырыш иондары Zn^{2+} нейтралды не қышқылдық ортада $K_4[Fe(CN)_6]$ тұзымен нашар еритін қостұз түзеді:



Келтірілген реакциядан мырыштың $f_{y\bar{a}} = \frac{1}{2}$, $K_4[Fe(CN)_6]$

үшін $f_{экс} = \frac{1}{3}$ тең, себебі мырыштың бір ионы екі калий ионымен орын алмастырады, ал $K_4[Fe(CN)_6]$ тұзының бір молекуласында мырышпен алмасу реакциясына тек үш калий ионы қатысады.

Эквивалентті нүктені анықтауға индикатор ретінде тотығу-тотықсыздану индикаторы дифениламин мен $K_3[Fe(CN)_6]$ тұзының қоспасы қолданылады. Нәтижесінде потенциалы:

$$E = E^0 + 0,058 \lg \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}} \quad (12.3)$$

теңдігімен анықталатын $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ тотығу-тотықсыздану жұбы пайда болады.

Мырыш иондарын $K_3[Fe(CN)_6]$ және дифениламин қатысында $K_4[Fe(CN)_6]$ ерітіндісімен титрлегенде өте нашар еритін $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ тұнбасымен қатар ерігіштігі әлдеқайда жоғары $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ тұнбасы да пайда болады. Эквивалентті нүктеге дейін (12.3) теңдігіндегі $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ қатынасы үлкен болады, оның себебі $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ұдайы Zn^{2+} иондарымен байланысады, ал $[Fe(CN)_6]^{3-}$ иондары $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ тұнбасының $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ тұнбасына ауысуы нәтижесінде артады. Сондықтан (12.3) теңдігі бойынша ерітіндінің тотығу потенциалы дифениламинді көк түске бояуға жеткілікті үлкен болады. Эквивалентті нүктеге жеткеннен кейін ерітіндіде $[Fe(CN)_6]^{4-}$ иондарының артық мөлшері пайда болады да, $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ қатынасы күрт кемиді, соған сәйкес тотығу потенциалының мәні азайып дифениламин түссізденеді.

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. Титрлеудің эквивалентті бөлімі тұнбаның ерігіштік көбейтіндісіне, температураға және ерітінділердің концентрациясына қалай байланысты?

2. $AgNO_3$ ерітіндісімен: а) 0,100M KI, KBr, KCl ерітінділерін; б) 0,010 M; 0,100M; 1,000M ерітінділерін титрлегенде қай жағдайда титрлеудің эквивалентті бөлімі ең үлкен, қай жағдайда – ең кіші болады?

3. 0,100 M $AgNO_3$ ерітіндісін 0,100 M NH_4SCN ерітіндісімен титрлеу қисығын қорытып шығарыңдар.

4. 0,050M NaCl ерітіндісін 0,050M $AgNO_3$ ерітіндісімен 99,9; 100,0 және 100,1% титрлегендегі pCl мәнін есептейтін теңдікті қорытып шығарыңдар.

5. 10,00 мл 0,100M KBr ерітіндісіне 0,100 M $AgNO_3$ ерітіндісінің 5,90; 9,0; 10,0; 10,10; 11,00 мл-ін қосқандағы Br^- және Ag^+ иондарының концентрацияларын табыңдар.

6. 0,010 M K_2CrO_4 ерітіндісін 0,100 M $AgNO_3$ ерітіндісімен титрлеу қисығын қорытып шығарыңдар. $EK(Ag_2CrO_4) = 4,45 \cdot 10^{-12}$.

7. Бромид және хлорид иондарын $AgNO_3$ ерітіндісімен индикаторсыз «тең лайлану» әдісін пайдаланып анықтау негізі. Неге бұл әдіс ең дәл әдіс деп есептеледі?

8. Аргентометриялық әдіспен хлоридтерді титрлегенде K_2CrO_4 тұзын индикатор ретінде пайдалану неге негізделген?

9. Мор әдісімен хлоридтерді титрлегенде эквивалентті нүктені дұрыс анықтауға сәйкес K_2CrO_4 концентрациясын есептеп шығарыңыздар.

10. Концентрациясы бірдей NaCl және NaBr ерітінділерін Фольгард әдісімен титрлегенде қай ионды (Cl⁻, Br⁻) анықтау дәлдігі жоғары болады?

11. Иодид – иондарын хлоридтер қатысында титрлегенде қандай адсорбциялық индикаторды пайдаланасыздар?

12. Хлоридтерді титрлегенде неге эозинді индикатор ретінде пайдалануға болмайды? Адсорбциялық индикатормен титрлегенде ерітінді рН – ның қандай маңызы бар?

13. а) хлориді Мор әдісімен; б) күмісті Фольгард әдісімен; в) бромидті Фаянс әдісімен анықтағанда титрлеудің соңғы нүктесінде жүретін реакциялардың тендеуін жазыңдар.

14. Анализдейтін сынама сілтілік металдың хлориді мен хроматының қоспасы. а) осы қоспадағы хлоридті тікелей титрлеп анықтауға бола ма? б) аргентометриялық әдіспен хлорид пен хроматтың қоспасын анықтауға бола ма?

15. Мор әдісін пайдаланып төмендегі хлоридтердің құрамындағы хлорды анықтауға бола ма: BaCl₂; FeCl₃; NaCl + Na₂C₂O₄; NaCl + Na₂SO₄ ?

16. Неге Мор әдісімен титрлеуді ерітіндінің рН $7 \div 10$ аралығында жүргізеді?

17. Неге адсорбциялық индикатор фулорецеинді бейтарап, не әлсіз негіздік (рН $7 \div 10$) ортада пайдаланады?

18. Хлорид және бромид – иондарын қышқыл ортада титрлеу әдісін таңдап алыңдар.

19. Неге хлоридтерді Фольгард әдісімен анықтағанда индикаторды AgNO₃ ерітіндісінің артық мөлшерін құйғаннан кейін ғана қосады?

20. Ерітіндіде AgBr және AgSCN тұнбаларымен тепе – теңдікте жүрген бромид, роданид – иондарының концентрацияларының қатынасы неге тең? $EK_{AgBr} = 4 \cdot 10^{-13}$; $EK_{AgSCN} = 1,07 \cdot 10^{-12}$.

21. 0,010 М калий хлориді және иодиді бар ерітіндіге AgNO₃ ерітіндісін қосады. Қай тұз – AgCl ($EK = 1,78 \cdot 10^{-10}$), не AgI ($EK = 8,3 \cdot 10^{-17}$) бірінші болып тұнбаға түседі?

22. Мырышты $K_4[Fe(CN)_6]$ ерітіндісімен титрлеу реакциясын жазыңдар.

23. Осы теңдікті пайдаланып ZnSO₄ пен $K_4[Fe(CN)_6]$ тұздарының моль-эквивалент мөлшерін табыңдар.

24. Осы титрлеуде эквивалентті нүктені анықтауға ішкі тотығу – тотықсыздандыру индикаторын пайдаланудың негізі неде?

25. Дифениламин индикаторының түсі мырышты $K_4[Fe(CN)_6]$ –мен титрлегенде және $K_4[Fe(CN)_6]$ ерітіндісін ZnSO₄–пен титрлегенде қалай өзгереді?

26. 0,077 М AgNO₃ ерітіндісінің а) Cl арқылы; б) NaCl арқылы титрін есептеңдер.

27. 0,3000г күмістің құймасы азот қышқылында ерітіледі. Алынған ерітінді титрлеуге 28,30мл 0,100М NH_4SCN ерітіндісі жұмсалады. Құймадағы күмістің массалық үлесін есептендер?

28. 250,0 мл өлшем колбасында KCl еріген. Осы ерітіндінің 25,00 мл-ін титрлеуге 34,0 мл 0,105 М AgNO_3 ерітіндісі жұмсалса, KCl -дың массасы неге тең болғаны?

29. 25,0 мл ерітіндіні титрлеуге 20,00 мл 0,100 М AgNO_3 жұмсалуды үшін құрамында 75,00% KCl бар минералдың неше грамын 200,0мл өлшем колбасында еріту керек?

30. Мор әдісімен 0,2332г бромидті титрлеуге 18,77 мл 0,104 М AgNO_3 жұмсалады. Анализдеуге қайсы тұз NaBr не KBr алынған?

31. Құйылған 20,00 мл 0,200 М NH_4SCN артық мөлшерін титрлеуге 20,00 мл 0,100 М AgNO_3 жұмсалуды үшін құрамында 60,00% күміс бар құйманың қандай массасын алу керек?

32. Төмендегі мәліметтерді пайдаланып 250,0 мл ерітіндідегі BaCl_2 массасын табындар: осы ерітіндінің 25,00 мл-не 40,00 мл 0,102М AgNO_3 құйылды, артық құйылған AgNO_3 титрлеуге 15,00 мл 0,0890 М NH_4SCN жұмсалады.

33. 6,700 г. техникалық BaCl_2 100,0 мл өлшем колбасында ерітіледі. Осы ерітіндінің 25,00мл титрлеуге 23,95 мл AgNO_3 ($T_{\text{AgNO}_3}=0,008048$ г/мл) жұмсалады. Үлгідегі BaCl_2 -нің масалық үлесін есептендер.

34. 0,8180г таза NaCl мен NaNO_3 қоспасы 200,0 мл өлшем колбасында ерітіледі. Осы ерітіндінің 20,00 мл титрлеуге 18,35 мл AgNO_3 ($T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}}=0,003442$ г/мл) жұмсалады. Қоспадағы NaCl мен NaNO_3 массалық үлесін табындар.

35. 0,1224 г. мырыш тозаны ерітілген ерітіндіге 50,00мл $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ қосылған ($T_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]}=0,008517$ г/мл). $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -нің артық мөлшерін титрлеуге 12,28 мл ZnSO_4 жұмсалады. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ерітіндісінің 1,00 мл-і 1,18 мл ZnSO_4 ерітіндісіне эквивалентті. Мырыш тозаңындағы ZnO -нің массалық үлесін есептендер.

36. 25,00 мл 0,10М ($f_3=1/2$) ZnSO_4 ерітіндісін титрлеуге жұмсалатын 0,050М ($f_3=1/3$) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ерітіндісінің көлемін есептендер.

Тест тапсырмалары

1. Тұндырып титрлеу әдісімен иондарды анықтағанда қандай шарттар сақталуы керек?
 - 1) тұнба іс жүзінде ерімейтін болуы керек;
 - 2) тұнба тез түзілуі қажет;
 - 3) тұнба бетінде иондардың адсорбциясын болдырмау қажет;
 - 4) эквивалент нүктесін анықтау үшін индикатор қажет;
 - 5) барлық шарттар дұрыс.
2. Мор әдісімен хлоридтерді анықтауда титрлеудің аяқталуын қандай белгілер арқылы білуге болады?

- 1) қызыл-қыш түсті тұнбаның пайда болуынан;
 - 2) қоңыр-қызыл бояудың жоғалуымен;
 - 3) ақ тұнбаның түзілуімен;
 - 4) ақ тұнбаның еруімен;
 - 5) ерітіндінің қызыл түске боялуынан.
3. Хлоридтерді қышқылды ортада күміс нитратымен тура титрлеуге бола ма?
- 1) болмайды, себебі эквивалент нүктесін анықтауға арналған индикатор жоқ;
 - 2) болмайды, себебі қышқылдық ортада тұнба қиын коагуляцияланады;
 - 3) болмайды, себебі күміс хлориді қышқылда біршама ериді;
 - 4) флуоресцеин индикаторымен титрлеуге болады;
 - 5) титрлеуге болады, егер титрлеудің соңғы нүктесі потенциометрлік немесе амперометрлік әдістермен анықталса.
4. Не себепті хлоридтерді анықтауда адсорбциялық индикатор флуоресцеинді қышқылдық ортада қолдануға болмайды?
- 1) индикатор қышқылдық ортада ыдырайды;
 - 2) индикатордың адсорбциялануы оның өте үлкен артық мөлшерінде ғана өтеді;
 - 3) индикатор тұнбамен адсорбцияланбайды, себебі қышқылдық ортада индикатордың диссоциациялануы өте аз шамада жүреді;
 - 4) индикатордың тұнбамен адсорбциялануы эквивалент нүктесінен анағұрлым ерте жүреді;
 - 5) барлық себептердің орны бар.
5. Фольгард әдісімен хлоридтерді анықтауға қандай иондар кедергі жасамайды?
- 1) NO_3^- ; 2) AsO_4^{3-} ; 3) PO_4^{3-} ; 4) CO_3^{2-} ; 5) J^- .
6. Қандай жағдайда хлоридтерді Мор әдісімен анықтауға болмайды?
- 1) нитрат-иондары қатысында;
 - 2) $\text{pH} = 7$ болғанда;
 - 3) $\text{pH} = 12$ болғанда;
 - 4) сульфат-иондары қатысында;
 - 5) натрий иондары қатысында.
7. Хлорды Мор әдісімен қандай хлоридтер ерітіндісінде анықтауға болады?
- 1) BiCl_3 ; 2) MnCl_2 ; 3) HgCl_2 ; 4) NH_4Cl ; 5) CaCl_2 .
8. Мор әдісімен хлорды анықтаған кездегі индикатордың ролін көрсететін дұрыс жауапты табыңыз:
- 1) күміс иондарының артық мөлшері хромат ионымен қызыл-қыш тұнба түзеді;
 - 2) хромат-ионы күміс ионымен қызыл-қыш түстес ерітінді береді;

- 3) эквивалентті нүктеде күміс хлориді күміс хроматына айналады және тұнба үстіндегі ерітінді өз түсін өзгертеді;
- 4) күміс хлоридінің тұнбасы хромат иондарын адсорбциялайды және өзінің түсін өзгертеді;
- 5) дұрыс жауап келтірілмеген.
9. Не себепті хлоридтерді Мор әдісімен анықтағанда индикаторды қышқылдық ортада қолдануға болмайды?
- 1) күміс хлоридінің тұнбасы калий хроматын адсорбциялайды;
 - 2) күміс хроматының тұнбасы күміс бихроматына айналады;
 - 3) күміс хроматының аса қаныққан ерітіндісі түзіледі;
 - 4) күміс хроматы қышқылда жақсы ериді;
 - 5) дұрыс жауап келтірілмеген.
10. Тұндырып титрлеу қисығындағы күрт ауытқу шамасы ең көп дәрежеде неге тәуелді болады?
- 1) тұнбаның ерігіштік көбейтіндісі мен әрекеттесетін ерітінділер концентрациясы шамаларына;
 - 2) ерітінділер концентрациясына;
 - 3) титрлеу жылдамдығына;
 - 4) индикаторды таңдап алуға;
 - 5) ерітінді температурасына.
11. Аргентометрлік тұндыру әдісі бойынша титрленгенде қандай тұнбаның түзілуі қолданылады?
- 1) AgCl ; 2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 3) CaSO_4 ; 4) PbJ_2 ; 5) Ag_2S .
12. Мор әдісімен аргентометрлік титрлеуде қандай индикатор қолданылады?
- 1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 2) K_2CrO_4 ; 3) PbCrO_4 ; 4) Ag_2CrO_4 ; 5) $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
13. Төменде келтірілген қосылыстардың қайсысы Фольгард әдісінде индикатор ретінде қолданылады?
- 1) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ конц.;
3) FeSO_4 ; 4) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 5) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
14. Адсорбциялық индикаторларды қолдануда реакция өнімінің қандай түрі қолайлы деп есептелінеді?
- 1) аморфты;
 - 2) ұсақ кристалды;
 - 3) ірі кристалды;
 - 4) аморфты-кристалды;
 - 5) дұрыс жауап келтірілмеген.
15. Төменде көрсетілген ерітінділердің қайсысын AgNO_3 ерітіндісімен титрленгенде титрлеу қисығының күрт өзгертін (эквивалентті) бөлігі ең үлкен болады?
- 1) 1 моль/л NaCl ; 2) 0,1 моль/л NaBr ; 3) 0,1 моль/л NH_4Cl ;
4) 0,1 моль/л KI ; 5) 1 моль/л KI .

16. Мырыш тұзы ерітіндісін $K_4[Fe(CN)_6]$ ерітіндісімен титрлеуді қандай ортада жүргізеді?
- 1) аммиакты ерітіндіде;
 - 2) азотқышқылды ерітіндіде;
 - 3) сұйытылған күкірт қышқылды ерітіндіде;
 - 4) $pH > 9$ буферлі ерітіндіде;
 - 5) ерітінді құрамының маңызы жоқ (әсер етпейді).
17. Мырыш тұздарын $K_4[Fe(CN)_6]$ ерітіндісімен титрлеуде қандай индикатор қолданылады?
- 1) фенолфталеин; 2) ксиленолды қызғылт; 3) $K_3[Fe(CN)_6]$;
 - 4) дифениламин; 5) $K_3[Fe(CN)_6]$ + дифениламин.
18. Мырышты $K_4[Fe(CN)_6]$ ерітіндісімен титрлеуде индикатор ретінде дифениламиннің азотқышқылды ерітіндісін қолдануға бола ма?
- 1) титрлеуді кез-келген қышқыл ерітіндісінде жүргізуге болады;
 - 2) болмайды, себебі азотқышқылды ерітінділерде ферроцианид мырыш (II) иондарымен тұнба түзбейді;
 - 3) болмайды, себебі азотқышқылды ортада ферроцианид мырыш-иондарымен құрамы белгісіз тұнба түзеді;
 - 4) болмайды, себебі дифениламин нитрат-иондары әсерінен көк түске боялады;
 - 5) дұрыс жауап келтірілмеген.

ГРАВИМЕТРИЯЛЫҚ АНАЛИЗ

13.1. Гравиметриялық анализдің негізі

Заттың сандық мөлшерін оны тұндырып, бөлінген тұнбаның массасын анықтауға негізделген әдісті гравиметриялық анализ дейді. Гравиметриялық анализде анықтайтын компонентті үлгіден газ түрінде бөліп шығарып та анықтайды, оны айдау әдісі деп атайды. Бұл әдісте не айдалған заттың массасы, не қалған қалдықтың массасы анықталады.

Тұндыру әдісінде анализдейтін заттың белгілі бір мөлшерін өлшеп ерітеді, содан кейін анықтайтын элементті жаман еритін қосылыс түрінде тұндырады. Түскен тұнбаны сүзіп ерітіндіден бөледі, мұқият жуады, қыздырады, содан кейін оның массасын үлкен дәлдікпен өлшейді. Тұнбаның өлшенген массасы мен оның формуласын пайдаланып анықтайтын элементтің мөлшерін табады.

Гравиметриялық анализде тұнбаны екі түрге бөледі: тұндыру түрі және өлшеу немесе гравиметриялық түрі. Тұндыру түрі деп ерітіндіні лайықты реагентпен әрекеттестіргенде түсетін тұнбаны, ал өлшеу түрі деп массасы өлшенетін қосылысты айтады. Көптеген жағдайда тұнбаның тұндыру түрі мен гравиметриялық түрі бір-біріне сәйкес келеді (BaSO_4 , AgCl т.б.). Жиі тұнбаның тұндыру түрінің құрамы мен гравиметриялық түрінің құрамында айырмашылық болады. Мысалы, Mg^{2+} анықтағанда тұндыру түрі $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, бұл тұнбаны қыздырғанда $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ болып ауысады. Тұнба $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ түрінде өлшенеді.

Кез келген тұнбаны гравиметриялық анализде пайдалана беруге болмайды. Гравиметрияда қолданылатын тұнбалар

белгілі шарттарға сәйкес болуы қажет. Бірінші шарт тұнбаның ерігіштігіне қойылады: тұнбаның ерігіштігі өте төмен болуы керек, яғни анализдейтін элемент толық тұнуы қажет. Тұнбаның ерігіштігіне әсер ететін факторлар бұған дейінгі тарауда қарастырылған. Екінші шарт тұнбаның құрамына қойылады: тұндырғыштың әсерінен тек анықтайтын компонент және ол құрамы белгілі қосылыс түрінде тұнуы керек. Жоғарыда айтылғанындай, қосарланатұну нәтижесінде тұнба бөгде заттармен ластанып түсуі мүмкін, сондықтан кейде оның құрамының белгілі формуласын келтіру қиынға соғады. Бұл тұнбаның құрамындағы элементтің мөлшерін анық есептеуді қиындатады. Сондықтан, қосарланатұну – гравиметриялық анализдегі жіберілетін қателердің негізгі көзі. Қатені азайту үшін анализдің нәтижесіне қосарланатұну құбылысының әсерін жою керек.

Қосарланатұнуды кеміту үшін алдымен ұтымды анализдеу жолын таңдап алу керек. Мысалы, қоспаларды (микрокомпонент) анықтау қажет болса негізгі компонент (макрокомпонент) пен анықтайтын компонентті бөліп алу ретін сақтау керек. Бірінші аз мөлшердегі қоспаны тұндыру керек. Егер алдымен негізгі компонентті тұндырса, онда көп мөлшерде көлемді тұнба түседі де, бұл тұнба анықтайтын қоспаның негізгі мөлшерін қосарландыра тұндырады, сондықтан қоспаны анықтағанда дұрыс нәтиже алынбайды.

Қосарланатұнуды ұтымды тұндырғыш таңдап алып кемітуге де болады. Тәжірибе көрсеткендей органикалық тұндырғыштарды пайдаланып алынған тұнбалар бөгде заттармен аз ластанады.

Қосарланатұнуды азайтудың бір жолы тұнбаларды алу жағдайларын қадағалап сақтау (11.5), себебі ерітінділерді араластыру реті, олардың концентрациялары және температура-сы, тұндырғышты қосу жылдамдығы т.б. тұнбаның ластануына үлкен әсер етеді.

Кристалды тұнбаларды «ескіртугең қалдырудың да маңызы зор, себебі бұл жағдайда тұнбаның беткі ауданы кішірейеді, демек бөгде бөлшектердің адсорбциялану мүмкіншілігі азаяды.

Сонымен қатар ұсақ кристалдар еріп, окклюзия құбылысы да кемиді.

Қосарланатұну сәйкес иондардың табиғатына өте күшті байланысты болғандықтан бір ионды екінші ионға ауыстырып қосарланатұну құбылысын кемітуге болады. Мысалы BaSO_4 тұнбасын Fe^{3+} иондары бар ерітіндіден түсірсе тұнба осы иондармен ластанып түседі. Ал алдын ала Fe^{3+} -ті Fe^{2+} -ге дейін тотықсыздандырса, тұнба таза болып түседі, себебі Fe^{2+} иондарының BaSO_4 тұнбасымен қосарланатұну қабілеттігі Fe^{3+} иондарына қарағанда әлдеқайда төмен. Сол сияқты қосарланатұнатын иондарды тұрақты комплекстік қосылысқа айналдыруға да болады. Мысалы, Ba^{2+} мен Fe^{3+} иондары бар ерітіндіден BaSO_4 тұнбасын этиленекіаминтөртсіркеқышқылының екі натрийлі тұзын (ЭДТА) қосып түсірген жөн. Бұл жағдайда Fe^{3+} қоспасы комплекстік қосылыс түрінде ерітіндіде қалады.

13.1.1. Тұнбаның тазалығы, тұнбаны сүзу және жуу

Тұнбаны адсорбцияланған қоспалардан тазалау үшін оны жақсылап жуу керек. Бірақ бұл жолмен изоморфты және окклюзияланып түскен қоспалардан арылуға болмайды. Сондықтан мұндай қоспаларды жою үшін қайта тұндыру тәсілін пайдаланған жөн. Бұл әдісте алынған тұнбаны сүзіп жуғаннан кейін оны сәйкес еріткіште (мысалы, қышқылда) ерітіп, сұйылтып, тұнбаны қайтадан түсіреді. Тұнбаны жуып еріткенде ерітіндіге тек тұнбамен қосарлана түскен қоспалар ғана ауысады, сондықтан олардың концентрациясы бұл ерітіндіде алғашқы ерітіндіге қарағанда анағұрлым (жиі жүз, мың еседей) аз болады.

Қоспалардың тұнбамен адсорбциялану қабілеттігі олардың концентрациясы азайған сайын кемітінін еске алсақ, екінші рет түсірілген тұнбамен қосарланатүскен қоспалардың мөлшері күрт азаяды. Бұл әдіс анықтайтын компонентті тұндырғанда ерітіндіде алынған тұнбамен қосарланатүсетін бөгде компоненттің концентрациясы көп болған жағдайда жиі пайдаланылады. Бұл әдіс әсіресе ескіртуге болмайтын көлемді, қоспаларды жақсы адсорбциялайтын аморфты тұнбалар алғанда

тиімді пайдаланылады. Бұл жағдайларда екінші рет тұндыру тұнбаның ластануын азайтып, анықтаудың дәлдігін артырады. Бұл әдісті тұнбаны ерітуге лайықты еріткіш болмаған жағдайда пайдалануға болмайды (мысалы, BaSO_4).

Үшінші шарт тұнбаның құрылымына қойылады. Тұнбаның құрылымы оны жеңіл сүзіп және қоспалардан жеңіл жуатындай болуы керек. Бұл шартты тұнбалардың табиғатына қарай (кристалды, аморфты) тұндыру жағдайларын сақтау арқылы қанағаттандыруға болады. Тұнбаның фильтрленуі және тазалануы қатты заттың бөлшектерінің мөлшеріне байланысты. Ірі кристалды тұнбалармен жұмыс жасау өте ыңғайлы, себебі олар сүзгіштің саңлауларын бітемейді, жеңіл сүзіледі және жуылады. Кристалды тұнбаларды дұрыс тұндырмаса, онда ұсақ кристалды тұнбалар алынып, олар филтрден өтіп кетуі мүмкін. Сонымен қатар ұсақ кристалды тұнбалар сүзгіштен саңылауларын бітеп, сүзу процесін өте баяулатады.

Қоймалжындалған аморфты тұнбалардың (мысалы, $\text{Al}(\text{OH})_3$) беткі қабаты өте үлкен болады да, ерітіндіден бөгде иондарды жақсы адсорбциялайды және олардан қиын жуылады. Мұндай тұнбалардың сүзілуі де өте баяу жүреді. Сондықтан аморфты тұнбаларды пайдаланғандағы осы ыңғайсыздықтарды жою үшін бұндай тұнбаларды алу жағдайларын қатаң қадағалап сақтау керек.

Тағы бір қажетті шарт – тұнбаның тұну түрі гравиметриялық (өлшеу) түріне жеңіл және толық ауысуы керек. Анализдің аяғында түсірілген тұнбаны сүзіп, жуғаннан кейін оны кептіріп, не қыздырып тұнбаның өлшеуге ыңғайлы гравиметриялық түрін алады. Тұнбаны термиялық өңдеу оның массасы тұрақты шамаға келгенше жүргізіледі. Бұл жағдай тұнбаның тұну түрі түгел гравиметриялық түріне ауысқанын көрсетеді. Тұнбаның касиетіне қарай ол оны қыздырғанда не өзгермей қалады (мысалы, BaSO_4), не химиялық өзгеріске түседі (мысалы, $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$). Кей тұнбалардың өзгерісі қыздыру температурасына байланысты болады. Мысалы: 200°C -та $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{200^\circ\text{C}} (\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O})$ – ге айналады, $475\text{-}525^\circ\text{C}$ -та ол әрмен қарай ыдырайды $\text{CaC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{475\text{-}525^\circ\text{C}} \text{CaCO}_3 + \text{CO}$, 900-



1000⁰C-та кальций оксиді пайда болады $\text{CaCO}_3 \xrightarrow[1000^0\text{C}]{900^0\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$.

Тұнбаның гравиметриялық түріне де бірнеше шарттар қойылады:

1. Өлшенетін тұнбаның құрамы белгілі химиялық формулаға сәйкес болуы керек, себебі үлгідегі анализдейтін компоненттің мөлшерін өлшенген тұнбаның салмағына қарап анықтайды.

2. Тұнбаның гравиметриялық түрі ауада химиялық тұрақты болуы керек. Егер қыздырылған тұнба ауадан судың буын, CO_2 не т.б. заттарды қосып алса, өзінің құрамын өзгертіп белгілі химиялық формулаға сәйкес келмеуі мүмкін.

3. Өлшенетін тұнбаның құрамында анықтайтын элементтің мөлшері аз, ал салыстырмалы молекулалық массасы үлкен болғаны жөн. Бұл жағдайда анализдің нақты нәтижесіне анықтауда жіберілген әртүрлі қателер аз дәрежеде әсер етеді.

13.1.2. Тұнбаны кептіру және құрыштау

Тұнбаның ерігіштігіне, қосарланатұну және адсорбциялануға байланысты кедергілерге қарамастан гравиметриялық анализ көптеген элементтерді анықтауға ең дәл химиялық әдіс болып есептеледі. Сондықтан гравиметриялық анализ негізгі талап әдістің жылдамдығына емес, дәлдігіне қойылатын стандартты әдіс ретінде ұсынылады.

Гравиметриялық анализді жүргізу өте көп уақыт алады. Бұл анализді жүргізетін химик тәжірибелі және сабырлы болуы керек. Осының нәтижесінде жаппай анализде пайдаланылатын көптеген гравиметриялық әдістер басқа ыңғайлы әдістермен ығыстырылды. Бірақ та қазіргі кезде аналитикалық аспаптарды калибрлеуге қажетті стандартты нәтижелер алу үшін гравиметриялық әдістің орнына оны алмастыра алатын басқа әдіс табу өте қиын. Гравиметриялық анализдің кең мүмкіншілігін бағалау үшін оның периодтық жүйедегі барлық дерлік элементтерді анықтауға қолданылатынын атап кетуге де болады.

13.2. Гравиметриялық анализде жүргізілетін есептеулер

Гравиметриялық әдісте анализдейтін үлгінің нақты мөлшері m (үлгі) және осы мөлшерден алынған құрамы белгілі тұнбаның массасы m (тұнба) өлшенеді. Осы мәндерді пайдаланып анықтайтын компоненттің проценттік мөлшерін табу қиын емес. Егер анықтайтын компонентті A деп белгілесек, онда

$$\%A = \frac{A\text{-ның массасы}}{\text{Нақты мөлшердің массасы}} \cdot 100 \quad (13.1)$$

Жиі A -ның массасы тікелей өлшенбейді. Құрамында A бар тұнбаның массасы анықталады. Сондықтан тұнбадағы A -ның мөлшерін есептеу қажет. Мысалы, BaSO_4 – тұнбаның гравиметриялық түрі, анализдеу нәтижесінде Ba -дің массасын анықтау керек. Қажетті нәтижені қарапайым пропорция құрып алуға болады. BaSO_4 молярлы массасын $M(\text{BaSO}_4)$, Ba молярлы массасын $M(\text{Ba})$, ал BaSO_4 пен Ba массаларын $m(\text{BaSO}_4)$, $m(\text{Ba})$ деп белгілесек:

$M(\text{BaSO}_4)$ з BaSO_4 құрамында $M(\text{Ba})$ з Ba бар

$m(\text{BaSO}_4)$ з « - - « - X з « - - « -

$$X = m(\text{Ba}) = \frac{m(\text{BaSO}_4) \cdot M(\text{Ba})}{M(\text{BaSO}_4)}$$

Анықтайтын заттың молярлы массасының тұнбаның гравиметриялық түрінің молярлы массасына қатынасы гравиметриялық фактор, не қайта есептеу факторы деп аталады, ол F әрпімен белгіленеді:

$F = M(\text{Ba}) / M(\text{BaSO}_4)$, осыдан

$$m(\text{Ba}) = m(\text{BaSO}_4) \cdot F$$

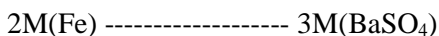
Анықтайтын компонент атомдарының саны бөлшектің алымы мен бөлімінде бірдей болу үшін гравиметриялық факторды есептегенде анықтайтын заттың химиялық формуласындағы және гравиметриялық түріндегі стехио-

метриялық коэффициенттерді еске алу керек. Мысалы, Mg массасы $Mg_2P_2O_7$ массасы арқылы анықталғанда:

$F = 2M(Mg)/M(Mg_2P_2O_7)$, себебі $M(Mg_2P_2O_7)$ құрамында $2M(Mg)$ бар.

$$m(Mg) = m(Mg_2P_2O_7) \cdot \frac{2M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)} = m(Mg_2P_2O_7) \cdot F$$

Кейде анықталатын зат тұнбаның гравиметриялық түрінің құрамына кірмеуі де мүмкін. Мысалы, темір сульфаты $Fe_2(SO_4)_3$ ерітіндісіндегі $Fe(III)$ мөлшерін осы ерітіндіден түсірілген $BaSO_4$ тұнбасының массасы арқылы есептеуге болады. Бір моль $Fe_2(SO_4)_3$ екі моль Fe^{3+} және 3 моль SO_4^{3-} иондарынан тұрады, сондықтан гравиметриялық фактор мынандай пропорциямен анықталады:



$$F \text{ ----- } 1$$

$$F = \frac{2M(Fe)}{3M(BaSO_4)}$$

Көптеген тәжірибелік маңызы бар анықтаулардың гравиметриялық факторлары үлкен дәлдікпен есептелінген және олар аналитикалық анықтамалықтарда келтірілген. Енді (13.1) теңдікті тәжірибеде пайдалануға ыңғайлы түрге келтіруге болады:

$$W(A)\% = \frac{m(\text{тұнба}) \cdot F \cdot 100}{m(\text{үлгі})}$$

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. Гравиметриялық анализдегі – тұндыру тәсілінің мәні неде?
2. Тұнбаның тұндыру және гравиметриялық түрлері деген не? Гравиметриялық анализде тұнбаның осы түрлеріне қандай шарттар қойылады?
3. Кальцийдің келтірілген тұздарының қайсысын гравиметриялық анализде пайдалануға болады: $CaSO_4$ ($EK = 2,37 \cdot 10^{-5}$) және CaC_2O_4 ($EK = 2,3 \cdot 10^{-9}$)?

4. Гидроксидтерді, мысалы $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ т.б., тұнбаның гравиметриялық түрі ретінде пайдалануға бола ма? Анализ жүргізгенде оларды неге қыздырады? Неге CaCO_3 CaO -ға қарағанда тұнбаның ыңғайлы гравиметриялық түрі деп есептелінеді?

5. Тұнбаның жоғалған бірдей мөлшері қай анықтаудың нәтижесіне көбірек әсер етеді: фосфорды $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ түрінде, не $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ түрінде анықталғанда ма? Тұнбаның 1 мг гравиметриялық түрінің жоғалуына сәйкес есептеулер жасаңдар.

6. Не себепті затты тұндырғанда тұндырғыштың көп артық мөлшерін алуға болмайды?

7. Нашар еритін электролиттердің толық тұнуына ерітіндінің рН-ның әсерін қалай түсіндіруге болады? Қай жағдайда рН әсері үлкен, қай жағдайда ол әсер етпейді? Мысалдар келтіріңіз.

8. Не себепті кристалды тұнбаларды алғанда белгілі жағдайлар жасайды? Бұл қандай жағдайлар? Ерітіндінің тұндыратын қосылыспен салыстырғандағы асақанығуы дәрежесінің әсері қандай?

9. Кристалды тұнбалар «ескіргендең қандай процестер жүреді? Неге тұнбаны «ескірту» анализге тиімді?

10. Коллоидты ерітінді деген не? Оның пайда болуының анализге әсері қандай? Коагуляция деген қандай құбылыс?

11. Аморфты тұнбаларды тұндыруға қандай жағдайлар жасалынады?

12. Қосарланатұну деген не? Гравиметриялық анализде оның зиянды әсері қандай?

13. Адсорбция деген не? Кристалды және аморфты тұнбалардың қайсысы өзінің бетінде еріген қоспаларды жақсы адсорбциялайды? Оны қалай түсіндіруге болады?

14. Адсорбция құбылысына: а) температура, б) адсорбцияланатын заттардың ерітіндідегі концентрациясы қалай әсер етеді? Адсорбциялану заңдылығы қандай?

15. Күміс ацетатының ерігіштігі күміс нитратының ерігіштігіне қарағанда төмен. Осы екі тұздың қайсысынан хлорид-иондарымен тұндырғанда тазалау AgCl тұнбасы алынады?

16. Окклюзия деген не? Окклюзияның түрлерін келтіріңдер.

17. а) катиондардың, б) аниондардың окклюзиясын азайту үшін CaC_2O_4 тұнбасын қалай тұндыру керек?

18. Изоморфизм деген не? KCl және KBr кристалдарды бір-біріне изоморфты, ал KCl және NaCl бір-біріне изоморфты емес. Осы айырмашылықты қалай түсіндіруге болады?

19. Қосарланатұну құбылысын азайту жолдарын келтіріңіз. Қайтадан тұндыру деген не, оны қалай жүргізуге болады?

20. Тұнбаны неге жуады? Жуу сұйығын қалай таңдап алады?

21. 0,7000 г CaCO_3 еріген ерітіндіден Ca^{2+} -ионын толық тұндыру үшін 0,25 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ерітіндісінің неше миллилитрі қажет?

22. Тығыздығы $0,99 \text{ г/см}^3$ құрамында $25\% \text{ NH}_3$ бар аммиак ерітіндісінің массасы 1 г шұтастағы $(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ темірді тұнбаға түсіруге неше миллилитрі жұмсалады?

23. CaCO_3 тұнбасы 300 мл сумен жуылды. Тұнба мен жуу сұйығының арасында тепе-теңдік пайда болатынын еске алып, неше грамм CaCO_3 еритінін есептеңдер.

24. CaCO_3 тұнбасын 300 мл $0,1 \text{ М}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ерітіндісімен жуса неше грамм CaCO_3 ериді?

25. Гравиметриялық фактор деген не? Келесі гравиметриялық анықтауларға сәйкес гравиметриялық факторларды есептеңдер:

Анықтайтын компонент	Гравиметриялық түрі
Al	Al_2O_3
CO_2	BaCO_3
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	BaCrO_4
H_3PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
SiF_4	$\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3$
Hg_2Cl_2	$\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2$

26. $0,420 \text{ г}$ а) K_2SO_4 , б) AgNO_3 тұздарынан неше грамм Ag_2SO_4 алуға болады?

27. Құрамында мыс бар $0,864 \text{ г}$ үлгіден $0,397 \text{ г}$ $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ тұнбасы алынған. Мыстың массалық үлесін есептеңдер ($\omega\%$).

28. $1,500 \text{ г}$ цементтің нақты мөлшерінен $0,2105 \text{ г}$ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ алынды. MgO -ның цементтегі массалық үлесін ($\%$) есептеңдер.

29. $5,000 \text{ г}$ алюминий күймасынан $0,5022 \text{ г}$ $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$; $0,1255 \text{ г}$ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ және $0,0560 \text{ г}$ SnO_2 алынды. Күймадағы Zn , Mg , Sn элементтерінің массалық үлесін ($W\%$) есептеңдер.

30. Массасы $1,000 \text{ г}$ сәйкес құрыштың нақты мөлшерінен жалпы массасы $0,1021 \text{ г}$ SiO_2 және WO_3 тұнбалары алынды. Тұнбаны HF -мен өңдеп SiO_2 -ні ұшырғаннан кейін қалған WO_3 массасы $0,0712 \text{ г}$. болады. Құрыштағы Si мен W элементтерінің массалық үлесін ($\omega\%$) есептеңдер.

Тест тапсырмалары

1. Кристалдық тұнба түзілу үшін қай процестің жылдамдығы басым болу керек?
 - 1) бөлшектердің тұнуы;
 - 2) кристалдану орталықтарының пайда болуы;
 - 3) тұнбаның коагуляциялануы;
 - 4) кристалдану орталықтарының өсуі;
 - 5) дұрыс жауабы берілмеген.

2. Тұнбаның тұндырылатын түріне қойылатын талаптың қайсысы ең маңызды?
- 1) тұнбаның оңай сүзілуі;
 - 2) тұнба ерігіштігінің төмен болуы;
 - 3) тұнба құрамының тұрақтылығы;
 - 4) тұнбаның температураға (қыздыруға) төзімділігі;
 - 5) тұнбаның бөгде қоспалармен ластанбауы.
3. Қосарлана тұну дегеніміз не?
- 1) тұнбаның нашар еритін қоспалармен ластануы;
 - 2) тұну процесі кезінде тұнбаның кез-келген ластануы;
 - 3) тұнбаның еріткішпен ластануы;
 - 4) тұнбаның еріген газ тәріздес заттармен ластануы;
 - 5) тұнбаның оның тұнуы жағдайында қатты фаза түзбейтін заттармен ластануы.
4. Кристалды тұнбаның беткі қабатына қайсы иондар ең алдымен адсорбцияланады (қоспалардың концентрациясы бірдей)?
- 1) көп зарядты иондар;
 - 2) тұнбаның құрамына кіретін иондар;
 - 3) сілтілік металдар иондары;
 - 4) сутегі иондары;
 - 5) радиусы үлкен иондар.
5. Кеннің құрамындағы темірді анықтау үшін ол темір(III) гидроксиді түрінде тұндырылған. Кендегі темірдің мөлшерін есептеуге гравиметрлік фактор ретінде қандай теңдеуді пайдалану қажет?
- 1) $F = \frac{M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$; 2) $F = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}}$; 3) $F = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$;
- 4) $F = \frac{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{2M(\text{Fe})}$; 5) $F = \frac{M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}(\text{OH})_3)}$.

ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ АНАЛИЗ ӘДІСТЕРІ

Кез келген анализ әдісінде аналитикалық сигнал алынады және ол өлшенеді. Аналитикалық сигнал – бұл заттың химиялық немесе физикалық қасиеттерінің пайда болуы және байқалуы. Химиялық анализде қолданылатын әдістерді аналитикалық сигналдың түріне байланысты: 1) химиялық; 2) физика-химиялық; 3) физикалық деп бөледі.

Химиялық әдістер химиялық реакцияларға негізделген, физика-химиялық – химиялық немесе электрохимиялық реакциялардың жүруі нәтижесінде заттардың физикалық қасиеттерінің өзгеруін анықтауға негізделген, ал физикалық әдістер – анықталатын заттың физикалық қасиеттерінің өзгеруін анықтауға негізделген әдістер болып табылады.

Жалпы, заттарды ашу және идентификациялау үшін олардың сандық мөлшеріне тәуелсіз қасиеттері алынады. Заттың бұндай сандық мөлшеріне тәуелсіз қасиеттерін интенсивті қасиеттер, ал заттың сандық мөлшеріне тәуелді қасиеттерін экстенсивті қасиеттер деп атайды. Экстенсивті қасиеттердің ерекшелігі – оларға аддитивтілік тән, яғни жинақталу немесе бірігу (қосынды). Интенсивті қасиеттер олар бір-біріне қосылып жинақталмайды, олар теңеседі немесе орташалаанады. Интенсивті қасиеттерге – температура, қысым, потенциал, спектр сызықтарының жиілігі жатады. Экстенсивті қасиеттерге – масса, көлем, ток күші, спектральды сызықтар қанықтығы жатады. Осылайша сапалық анализ интенсивті қасиеттерге, ал сандық анализ экстенсивті қасиеттерге негізделетінін көруге болады.

Аналитикалық сигнал өз табиғаты бойынша спецификалық, яғни тек белгілі бір атомға, не болмаса молекулаға немесе басқа бөлшектерге ғана тән болады. Бірақ практикада әртүрлі заттардың аналитикалық сигналдары бір-біріне өте жақын орналасқан болады, сондықтан оларды бөліп ажырату қиынға соғады. Сонымен қатар белгілі бір заттың аналитикалық сигналына еріткіштің, басқа да реагенттердің аналитикалық сигналдары қабаттасады. Сондықтан нағыз шын сигналға жақынырақ сигнал алу үшін әртүрлі тәсілдер қолданады. Мысалы, алдын ала бөлу әдістерін қолдану. Әрине кедергі келтіретін қоспалардан толық арылу мүмкін емес. Сондықтан кедергі келтіретін сигналдарды ескеру үшін бос сынама алынады. Бос сынамада барлық компоненттер болады, тек анықталатын компонент қана болмайды. Бос сынама анализдің барлық стадиялары арқылы өткізіледі, бос сынамадан алынған сигналды жалпы сигналдан шегеріп тастайды. Алайда практикада идеалды бос сынама алу мүмкін емес. Оған еріткіш пен қосылатын реагенттердің сигналдары өз әсерін тигізеді.

Физика-химиялық әдістерде аналитикалық сигнал сыртқы валенттік электрондардың қатысуымен пайда болады. Бұл аналитикалық сигнал заттың табиғаты және концентрациясымен байланысты болады. Мысалы, тотығу-тотықсыздану потенциалы концентрациямен Нернст теңдігі, ал жұтылған жарықтың мөлшері Бугер-Ламберт-Бер заңы арқылы байланысты.

Сигнал заттың энергияның әр түрімен (электр энергиясы, электромагниттік сәуле және т.б.) әрекеттесуі нәтижесінде пайда болады. Физика-химиялық әдісте ерітіндідегі сигнал заттың энергиямен әрекеттесуі нәтижесінде пайда болады. Сондықтан бұндай жүйелерді тек таза аналитикалық мақсатта ғана емес, сонымен қатар химиялық процестерді зерттеуде, ерітіндіде өтетін химиялық тепе-теңдіктерді зерттеуде қолдануға болады. Физикалық әдістердің ерекшелігі бұларда аналитикалық сигнал ішкі электрондардың немесе атом ядроларының қатсуымен пайда болады. Анализдің жүргізілуі көп жағдайда заттардың агрегаттық күйіне байланыссыз болады. Физикалық анализ әдістері мен физика-химиялық анализ әдістерінің арасына дәл

шекара қойылмайды. Оларды біріктіріп инструментальды (құралдық) әдістер деп те атайды. Инструментальды әдістердің өзіндік ерекшеліктері бар: 1) құрылғы шкаласын эталондар немесе стандартты үлгілер арқылы калибровка жасау; 2) міндетті түрде бос сынама қолдану. Өйткені бұл әдісте заттың өте аз мөлшері анықталады, сондықтан қоспаның әсерін ескеру және шудан тазарту қажет.

Физика-химиялық әдістерге: электрохимиялық, спектральды (оптикалық), экстракция және хроматографиялық әдістер жатады.

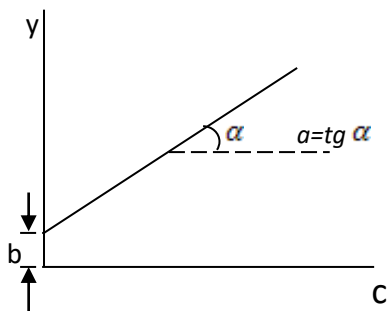
14.1. Анализ әдістерінің сезімталдығы, қайталанымдығы, анықталу шегі, дәлдігі немесе дұрыстығы

Анализ әдістерінің негізгі сипаттамасы ретінде; сезімталдықты, анықтау шегін, қайталанымдылықты және дәлдігін айтуға болады.

1) Сезімталдық – бұл өлшенетін сигнал «уң – тің концентрацияға «сң – ға байланысты өзгеруін сипаттайтын параметр. Сезімталдықты сандық жағынан бағалау үшін сезімталдық коэффициенті S қолданылады.

$$S = \frac{dy}{dc} \text{ немесе } S = \frac{\Delta y}{\Delta c}. \text{ Осылайша } S - \text{ бұл } y = f(c)$$

функциясының бірінші туындысы. Практикада y пен c арасындағы түзу сызықты байланысты (14.1-сурет) қолданған тиімді болып табылады: $y = ac + b$, бұндағы a – сезімталдық коэффициенті; b – бұл $c = 0$ – ге тең (анықталатын компонент жоқ) болғандағы y – тің мәні. Яғни бос сынамадағы y – тің мәні.



14.1- сурет.
Градуирлеу графигі

Осыдан, a – деген y пен c арасындағы байланысты көрсететін түзу сызықтың көлбеу бұрышымен анықталатынын көруге болады. Бұл қисықтарды градуирлеу графигі деп атайды.

2) Қайталанымдылық – өлшеу нәтижесі бойынша кездейсоқ қателерді және қайталанатын (параллельді) өлшеулердің бір-бірінен ауытқу дәрежесін көрсететін мән. Қайталанымдылық критерийі ретінде өлшеулердің орта мәнінен

(\bar{y}) ауытқуды (α) және максимальды мәнмен минимальды мән арасындағы айырмашылық аумағын (ω) айтады. Егер y мәндерінің ауытқу дәрежесі қалыпты таралу яғни Гаусс теңдігімен сипатталса, онда қайталанымдылықты бағалау үшін дисперсияны V , стандартты ауытқуды S немесе салыстырмалы ауытқуды S_r есептейді:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}};$$

$$V = S^2; \quad S_r = \frac{S}{\bar{y}};$$

Әдетте аналитикалық сигналды өлшеу нәтижелері қалыпты таралу заңына бағынады.

3) Анықтау шегі, $C_{мин,Р}$ - сенімді Р ықтималдығы бойынша анықталатын ең төменгі концентрация:

$$C_{мин,Р} = \frac{y_{мин} - \bar{y}_{хол}}{S},$$

бұндағы $y_{мин}$ – аналитикалық сигналдың берілген құрылғыда өлшеуге болатын шекті (ең аз) мәні;

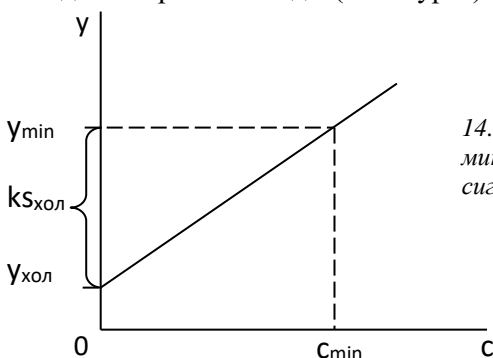
$\bar{y}_{хол}$ – осы шаманың бос сынамадағы орташа мәні.

S – сезімталдық коэффициенті.

$y_{мин}$ бағалау үшін k – статистикалық критерийін (сенімді ықтималдықты сипаттайтын коэффициент) және $S_{бос}$ (бос тәжірибенің стандартты ауытқуы) мәндерін қолданады:

$$y_{мин} = \bar{y}_{бос} + kS_{бос}.$$

k – коэффициентін 2,3, және одан жоғары (әдетте 3) деп алады. k – нің мәні үлкен болған сайын сигналды анықтаудың сенімді шегі үлкен болады (14.2-сурет).



14.2-сурет. Анықтау шегі мен минимальды аналитикалық сигнал арасындағы байланыс

4) Дәлдігі – өлшенген шаманың шындығында алыну керек мәнге жақындығын көрсететін параметр. Дәлдік систематикалық қатемен анықталады. Ал систематикалық қате – ол құрылғының жұмысына, оның шкаласының көрсетулеріне, аналитиктің жеке ерекшеліктеріне, есептеу қателеріне (жуықтау дәрежесі) және ең негізгісі методикалық қателерге байланысты болады.

Методикалық қатенің пайда болуы мынаған байланысты:

- 1) анализденетін материалдың біртекті болмауы;
- 2) анализ әдісінің дұрыс таңдалмауы;
- 3) анализденетін объектіге қоспалардың әсер етуінен;
- 4) еріткіштердегі қоспалардың әсерінен.

Анализ нәтижесінде байқалған систематикалық қателерді жою жолдары мынадай:

1) құрамы мен қасиеттері дәл анықталған, ресми белгіленген және арнайы дайындалған стандартты үлгілерді қолдану;

2) нақты мөлшердің (үлгінің, өлшендінің) салмағын өзгерту арқылы;

3) қоспа қосу әдісін қолдану арқылы;

4) анализ нәтижесін тәуелсіз әдістермен салыстыру арқылы.

Егер нағыз алыну керек мән μ белгілі болса, онда дәлдік дегеніміз ол $\mu - \bar{x}$, яғни нағыз шын мән мен орташа мәннің айырымы. Әдетте нағыз шын мән белгісіз болады, оған жақынырақ мән алынады. Егер систематикалық қате анықталып, содан соң жойылса, онда анықтау нәтижесін былай көрсетеді:

$$\bar{x} \pm \frac{S}{\sqrt{n}} t_p$$

Бұндағы \bar{x} – орташа мән; S – стандартты ауытқу; n – анықтаулардың саны; t_p – Стьюдент коэффициенті.

14.2. Спектральды анализ әдістері, олардың классификациясы

Спектральды анализ әдістері – бұл заттың электромагниттік сеулемен әрекеттесуіне негізделген әдістер. Бұндай әрекеттесудің нәтижесінде жарық шығару, жарық жұту және жарықты шашырату құбылыстары байқалады. Пайда болған сигналдар зат туралы сапалық және сандық мәліметтер береді. Заттың табиғатына байланысты сапалық мәліметті сигнал жиілігі береді (интенсивті қасиет), ал заттың мөлшеріне байланысты болатын сандық мәліметті – сигналдың қанықтығы береді (экстенсивті қасиет).

Спектральды анализ әдістерін мынадай топтарға топтастыруға болады:

- 1) Спектрофотометрия және фотометрия – бұлар қарапайым, сенімді, қымбат құрылғыны қажет етпейтін әдістер.
- 2) Атомды-абсорбциялық спектроскопия;
- 3) Эмиссионды спектральды анализ;
- 4) Жалынның эмиссионды фотометриясы;
- 5) Люминесценция әдісі;
- 6) Рентген-флуоресцентті анализ.

Спектроскопиялық сигналдың қалай пайда болатынын дұрыс түсіну үшін электромагниттік сәуле табиғатын қарастырған жөн.

14.2.1. Электромагниттік толқын табиғаты

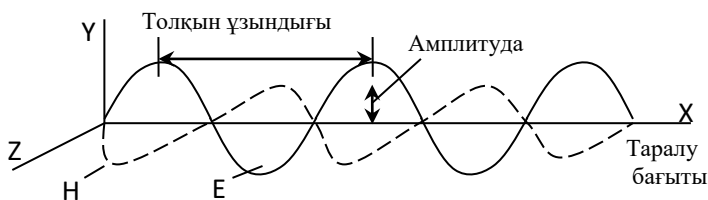
Электромагниттік сәулеленудің екі түрлі табиғаты бар: 1) толқындық; 2) корпускулалық.

Электромагниттік толқын – электрлі және магнитті күштердің әсерінен пайда болады және ол материяның бір түрі болып табылады. Сондықтан ол да басқа кәдімгі қарапайым заттар сияқты материя мен энергияның сақталу заңына бағынады. Материалды дене мен физикалық ауданның бір-бірінен айырмашылықтары да болады.

Әдетте материалды дененің дискретті (корпускулалы) болып, ал физикалық ауданның материясы үздіксіз болатыны белгілі. Ал, белгілі бір жағдайларда материалды дене үздіксіз болып, физикалық ауданның құрылысы – дискретті болуы да мүмкін. Материяның бір түрі екіншісіне ауысады. Мысалы, электрон материясы электромагнитті толқын материясына және керісінше ауысуы мүмкін. Материяның бір қасиеті – қозғалыс, оның өлшем бірлігі энергия. Электромагниттік толқын тербелуінің қозғалысы энергияның бір түрі, оны электромагниттік сәулелену немесе жарық деп атайды.

Материя сияқты энергияның бір түрі оның екінші бір түріне ауыса алады.

Мысалы, электрон энергиясы электромагниттік толқын энергиясына ауыса алады. Электромагниттік толқынның: 1) магниттік (H) және 2) электрлік (E) құрамы болады (14.3-сурет).



14.3-сурет. Электромагнитті толқын: H – магнитті құрамы; E – электрлік құрамы.

Электромагниттік сәулеленудің толқындық қасиеті

Электромагниттік толқынның бірнеше сипаттамасы бар, олар:

Толқын жиілігі: ν – бұл 1 секунд ішіндегі электрлік аудан тербелуінің саны, см^{-1} .

Толқын саны: $\bar{\nu}$ – бұл 1 см-дегі толқындар саны.

Толқын ұзындығы: λ – бұл екі тах-ның бір-бірінен ара қашықтығы.

Амплитуда: a – электрлік аудан векторының максималды мәні.

Жылдамдық: C_i – сәулеленудің белгілі бір ортада таралу жылдамдығы, оның мәні вакуумда максималды болады.

$$C = 2,99792 \cdot 10^{10} \tilde{\nu} \cdot \tilde{N}^{-1} \approx 300000 \tilde{\nu} \cdot \tilde{N}^{-1}$$

Кез келген басқа ортада $C_i = C/n$ болады, бұндағы n – сыну коэффициенті.

Қанықтық I – бұл дене бұрышының белгілі бір мәніне сәйкес 1 секундтағы сәулелену энергиясы, ол амплитуда квадратына пропорционалды болады. Әдетте практикада қанықтық ретінде құрылғының көрсеткішіне сәйкес аналитикалық сигналдың мәні алынады.

Энергия қуаты P – белгілі бір беттік қабатқа түсетін сәулеленудің 1 секунд ішіндегі энергиясы. Оның орнына көбінесе «қанықтықтың қолданады».

Поляризациялану беті – бұл электрлік аудан тербелетін ХУ кеңістігі. Егер жарық шоғы бірнеше кеңістіктен тұратын болса, оны поляризацияланбаған дейді. Ал егер жарық шоғының барлық электрлік ауданы бір ғана тегіс кеңістікте орналасса, онда оны тегіс поляризацияланған деп атайды. Толқын ұзындығы, толқын жиілігі және сәулелену жылдамдығы

арасындағы байланыс мына қатынас арқылы көрсетіледі: $\nu = \frac{C_i}{\lambda}$

Электромагниттік сәулеленудің корпускулалық қасиеті

Сәулелену дискретті бөлшектер шоғынан тұрады (жарық кванты немесе фотон). Фотон жарық жылдамдығы бойынша қозғалады. Ол – материалды бөлшек, өзінің массасы және импульсы болады. Ол өзінің түзу сызықты жолынан ауырлық күшінің әсерінен ауытқиды, бірақ оның басқа материалды денелерден айырмашылығы, ол жарық жылдамдығымен ғана қозғалады. Әрбір фотонның энергиясы болады, ол $E = mc^2 = h\nu$

немесе $E = \frac{hc}{\lambda}$ h – Планк тұрақтысы, оның мәні: $6,624 \cdot 10^{-27}$
 $эрг\text{с}$ $= 6,6 \cdot 10^{-34}$ $Дж\text{с}$ $= 4,1 \cdot 10^{-15}$ $эВ\text{с}$

Кез келген дененің массасы, жылдамдығы және толқын ұзындығы арасында фотондағы сияқты, байланыс болады:

$$E = mv^2 = hv = \frac{h\nu}{\lambda} \quad \text{бұндағы: } \nu - \text{дене қозғалысының}$$

жылдамдығы. Осыдан, $\lambda = \frac{h}{mv^2}$;

Массаға және дене жылдамдығына байланысты бірде толқындық немесе бірде корпускулалық қасиет басым болады.

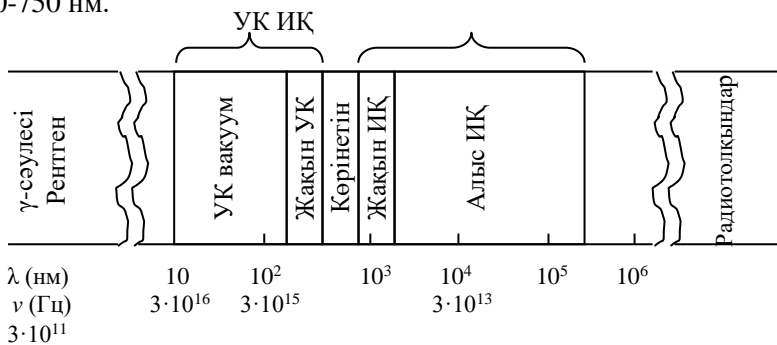
Масса үлкен болып, жылдамдық аз болғанда материалды дененің толқын ұзындығы өте аз шама болады да, толқындық қасиетті құрылғы көмегімен байқау мүмкін болмайды. Ал жылдамдық мәні жарық жылдамдығына жақын болса және материалды дене массасы өте азғантай болса, (мысалы, электрон немесе позитрон үшін) онда толқындық табиғаты байқалады. Жарық шоғы затпен түгел әрекеттескенде (екі орта шекарасында сыну, беттік қабагтан шағылу, дифракция, шашырау) жарықтың толқындық табиғаты басым болады да, ал жарық шоғы жеке атом немесе молекуламен әрекеттескенде корпускулалық табиғат басым болады.

Толқын ұзындықтары немесе толқын жиіліктері әртүрлі электромагниттік сәулелер жиынтығын электромагниттік спектр деп атайды. Жиіліктері бірдей фотондар шоғы – монохроматты, ал әртүрлі жиіліктегі фотондарды – полихроматты дейді. Әдетте қатты қызған денеден тарайтын сәулеленулер полихроматты болады, мысал ретінде күн сәулесін айтуға болады.

Толқын ұзындықтары немесе жиіліктері әртүрлі электромагниттік сәулелер жиынтығын электромагниттік спектр деп атайды.

Толқын ұзындықтарының шамасына байланысты электромагнитті сәулелерді бірнеше ауданға бөледі (14.4-сурет): ультракүлгін (УК) аудан – бұл толқын ұзындықтары 10-380 нм. болатын жарық сәулелері; инфрақызыл (ИК) – бұл 750-10⁵нм. болатын жарық сәулелері. Көрінетін жарық сәулелері – бұлар

анализ әдістерінде жиі қолданылады және тар ауданды алады: 380-750 нм.



14.4-сурет. Электромагнитті спектр аудандары

14.2.2. Атом құрылысы және атом спектрлерінің пайда болуы

Атом – заттың дискретті бөлшегі, оның мөлшері шамамен 10^{-8} см, ол оң зарядталған ядродан (ядроның радиусы 10^{-12} см шамасында) және оның айналасында қозғалып жүретін теріс зарядталған электрондардан тұрады. Электронның жылдамдығы өте жоғары болғандықтан атомның толқындық қасиеті басым болады.

Заряд тығыздығы максимальды жоғары болатын аудандарды электрондық орбиталь немесе энергетикалық деңгей деп атайды. Өйткені әрбір орбиталь белгілі энергиямен сипатталады. Атомның энергетикалық жағдайы негізінен электрондық орбитальдар энергиясымен анықталады.

Әрбір электрон, атом және энергетикалық деңгей 4 квант санымен анықталады:

1. Негізгі кванттық сан n – электронның ядродан қашықтығын сипаттайды және 1, 2, 3 ... мәндеріне ие болады.

2. Қосымша кванттық сан l – орбитальдар формасын анықтайды және 0, 1, 2, 3, ... мәндеріне ие болады, оларды s, p, d, f әріптерімен белгілейді. Қозғалыстағы электрон қозғалыс санының моментіне ие болады. Егер $l=0$ болса, онда қозғалыс моментінің саны нольге тең болады және электр заряды сфераға

таралған болады. Ал $l=1$ болса орбитальдың формасы гантель тәрізді болады.

3.Магнитті квант саны m – орбитальдардың кеңістіктегі орналасуын сипаттайды және оның мәні $-l$ ден l – ге дейінгі мәнге ие болады. Егер $l=0$ болса магнитті квант саны нольге тең болады, ал $l=1$ болса ол $-1,0,+1$ мәндеріне ие болады және орбитальдары гантель тәрізді болады да, тікбұрышты жүйенің координаттары өсін бойлап орналасады.

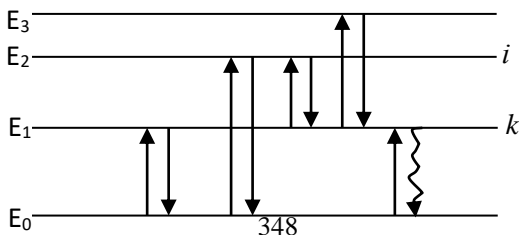
4.Спинді квант сан m_s $-\frac{1}{2}$ және $+\frac{1}{2}$ мәндеріне тең, электрон импульсының өзіндік моментін көрсетеді.

Паули принципі бойынша атомда кванттық сандары бірдей екі электрон болуы мүмкін емес. Электрондардың бір-бірінен кемінде 1 спин саны өзгеше болады, өйткені олар бірдей болса бірін-бірі басқа орбитальға ығыстырып шығарады. Сондықтан көп электронды атомның құрылысы күрделі болады. Оларда деңгейлерге қосымша деңгейшелер пайда болады.

Бір ғана квант санының өзгеруінен атом энергияны алады немесе береді. Бұл атомның 1) электромагниттік өріспен әрекеттесуінен болуы мүмкін және 2) атомның басқа атоммен немесе молекуламен тікелей энергия алмасуы кезінде (мысалы соқтығысқан кезде немесе химиялық реакция кезінде болуы мүмкін).

Сырттан әсер болмаған кезде атом қалыпты жағдайда болады, яғни энергиясының мәні төмен болады. Сырттан энергия алған кезде электрон жылдамдығы артады, соның нәтижесінде атом қозады.

Атом энергияның кез келген мөлшерін алып не бере алмайды, энергетикалық алмасу тек квантпен (фотонмен), яғни порциямен жүзеге асады. Атом белгілі бір энергетикалық жағдайда болады (14.5-сурет).



14.5-сурет. Атомдағы энергетикалық ауысулар

Суреттегі E_0 қалыпты жағдай, басқалары қозған жағдайлар. Сызықшалармен ауысулар көрсетілген. Бір актіде атом тек бір ғана фотонды жұтады немесе шығарады. Фотонның өзінің энергиясы және жиілігі болады. Зат көптеген бірдей атомдардан тұрады, олар әртүрлі энергетикалық деңгейлерге ауыса алады және бұл кезде жиіліктері әртүрлі фотондарды жұтады немесе шығарады. Жиіліктері бірдей фотондардың жиынтығын спектральды сызық деп атайды. Фотонды жұтқан кездегі сызықтар – абсорбциялық, ал фотонды шығарған кездегі – эмиссиондық сызықтар деп аталады. Барлық абсорбциялық немесе эмиссиондық сызықтар жиынтығын заттың абсорбциялық немесе эмиссиондық спектрі деп атайды. Жұту спектрі зерттелетін затты электромагниттік сәулелену ауданына, мысалы жарық шоғының жолына орналастыру арқылы алады, ал шығару спектрі алу үшін заттың атомдарын алдын ала қозған күйге көшіреді. Ол үшін зат энергияның бір түрін, яғни жылу энергиясын немесе химиялық энергияны, не болмаса электромагниттік сәулені жұтуы қажет.

Атом қозған жағдайдан 10^{-9} – 10^{-7} секунд аралығында қалыпты жағдайға ауысады. Бұл кезде ол фотон немесе жылу шығарады. Жылу шығарған кезде сәуле шығармайды, бұл суретте ирек сызықпен көрсетілген.

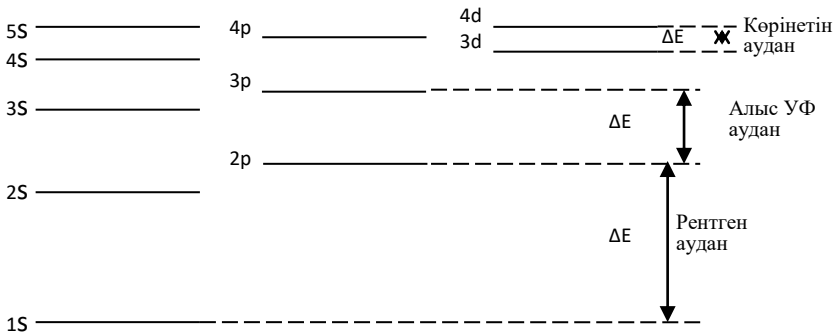
Шығарылатын немесе жұтылатын сәуленің жиілігі электрондық орбитальдар арасындағы энергия айырымымен ΔE анықталады:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}.$$

Кванттық жағдайдың абсолютті энергиясы белгісіз, оны иондану энергиясын (электронның атомнан толық бөлінуіне сәйкес болатын) шартты түрде нөлге тең деп алып, сол бойынша есептейді.

Атомдық орбитальдар энергиясы бір-бірінен өзгеше болады. Мысалы, орбитальда ядроға жақын орналасқан (негізгі квант саны $n=1$ болатын) электронды қоздыру үшін $6 \cdot 10^4$ кДж. моль⁻¹

қажет (шығарылатын фотондар рентген сәулелерінің жиілігіне ие болады), ал сыртқы электрондарды қоздыру үшін $150-600 \text{ кДж.моль}^{-1}$ энергия жеткілікті болады (ультрақұлгін және көрінетін сәулелер). Негізгі квант санының өсуіне байланысты қоздыру энергиясы ΔE және сәулелену жиілігі азаяды (14.6-сурет).



14.6-сурет. Әртүрлі кванттық күйдегі энергетикалық деңгейлердің салыстырмалы орналасуы және электрондық ауысулар кезінде энергияның өзгеруі.

Ең мүмкін болатын ауысу бірінші қозған деңгейден қалыпты жағдайға E_0 ауысу болып табылады, оған сәйкес спектральды сызықтар резонансты сызықтар деп аталады. Электронның одан жоғары энергетикалық деңгейлерге (E_2, E_3 және т.б.) ауысуы мүмкін. Бұл кезде оның қалыпты жағдайға ауысуы әртүрлі аралық деңгейлер арқылы жүзеге асуы мүмкін.

Сыртқы оңай қозатын электрондарды оптикалық электрондар деп атайды, олардың қатысуымен болатын ауысулар оптикалық спектр береді. Әртүрлі элементтердің сыртқы электрондарының қозу энергиялары әртүрлі болады. Мысалы, сілтілі металдардың резонансты сызықтарын ($E_1 \rightarrow E_0$) алу үшін салыстырмалы түрде аз энергия қажет ($\sim 2 \text{ эВ}$, толқын ұзындығы көрінетін ауданда жатады), металеместер үшін энергия мейлінше үлкен болады ($\sim 5 \text{ эВ}$, толқын ұзындығы УК ауданда жатады). Сыртқы валенттік электрондары көп болған сайын атомның энергетикалық ауысуларға мүмкіндігі жоғары болады, сондықтан металл спектрлері, мысалы темірдің спектрі

мындаған сызықтардан тұрады, ал сілтілі металдардың спектрлерінде керісінше, сызықтар саны өте аз болады.

Оптикалық ауысулардың барлығы бірдей мүмкін бола бермейді. Мүмкіндігі жоғары ауысулар – рұқсат етілген, ауысу мүмкіндігі төмендер – тиым салынған деп аталады. Мысалы, бір электроннан көбірек электронның ауысуына тиым салынған түріне, сонымен қатар спинін өзгертіп ауысуға және қосымша квант санын 1 бірліктен жоғары мәнге өзгертуге тиым салынған түріне жатады. Яғни, $s - p$ – орбитальға, $p - d$ – орбитальға ауысуға рұқсат етілген, ал $s - d$ – орбитальға немесе $p - f$ орбитальға тиым салынған түріне жатады.

Спектрдегі сызықтар көптеген бірдей атомдардың әртүрлі ауысуларымен байланысты болады. Белгілі бір уақыт аралығында зат энергиясы рұқсат етілген ауысудан көп фотон жұтады және энергиясы тиым салынған ауысудан аздаған фотонды жұтады не шығарады. Сызықтың қанықтығы 1 секундтағы фотон санына пропорционалды болады, сондықтан жиі кездесетін ауысуға қанық сызықтар сәйкес келеді де, ал сирек кездесетін ауысуға қанықтығы төмен сызықтар сәйкес болады. Резонансты сызықтар қанығырақ болады, өйткені $E_1 \rightarrow E_0$ ауысуларының ықтималдығы жоғары.

Сәуле шығару өз бетінше болатын процесс, өйткені атом қашанда тұрақсыз қозған жағдайдан одан тұрақтырақ, яғни энергетикалық төмен деңгейге ауысуға ұмтылады. Керісінше жарық жұту – мәжбүр болатын процесс, яғни атом энергиясын жұтылатын фотон арқылы арттыру процесі.

Егер атомға жоғары энергия берсе (10^3 - 10^5 эВ) мысалы затты өте жылдам, электрондар немесе рентген сәулелері арқылы қоздыру арқылы, онда ішкі электрондар қозуы мүмкін немесе осы электрондардың K , L орбитальдарынан шығып кетуі де мүмкін. Бұл кезде босаған орынға алысырақ орбитальда орналасқан электрон ауыса алады: L – ден K -ға, M –нен L -ға, M –нен K - орбитальына. Бұл кезде рентген сәулесінің кванты бөлінеді.

Атомды-спектроскопиялық анализ әдісі. Жоғарыда келтірілген ауысулар аналитикалық мақсаттарда қолданылады. Зат атомының энергетикалық жағдайын өзгертуге негізделген әдіс-

тер атомды-спектроскопиялық анализ әдістеріне жатады. Олар сигналды алу және тіркеу тәсілдеріне байланысты өзгешеленеді.

Оптикалық әдістер сыртқы валенттілік электрондарының энергетикалық ауысуларын қолданады. Бұл әдіске затты алдын ала атомдардарға ыдыратып алу қажеттігі тән. Атомды-эмиссионды спектрометрия атомдардың сәуле шығаруына негізделген. Бұнда атомдар плазманың кинетикалық энергиясымен, доға немесе искра разрядтарымен қоздырылады. Атомды-флуоресцентті спектроскопия атомдардың сәуле шығаруына негізделген. Атомдар сыртқы көздің электромагниттік сәулеленуі арқылы қоздырылады.

Атомды-абсорбциялық спектроскопия сыртқы жарық көзінен атомның сәуле жұтуы. Рентген әдістері атомның ішкі электрондарының энергетикалық ауысуына негізделген. Сигналды алу және тіркеу тәсіліне байланысты рентгенэмиссиялық, рентгенабсорбциялық және рентгенфлуоресцентті спектроскопия деп бөледі. Зат құрылысын зерттеу үшін осы әдістің басқа да түрлерін қолданады, мыс, оже-спектроскопия, рентгенді электрон-зондты анализ, электронды спектроскопия. Рентген әдістері алдын ала атомизациялауды қажет етпейді, бұнда қатты сынаманы алдын ала дайындамай-ақ анализдеуге болады. Ядролық әдістер – атом ядросын қоздыруға негізделген.

14.2.3. Молекула құрылысы және молекулалық спектрлердің пайда болуы

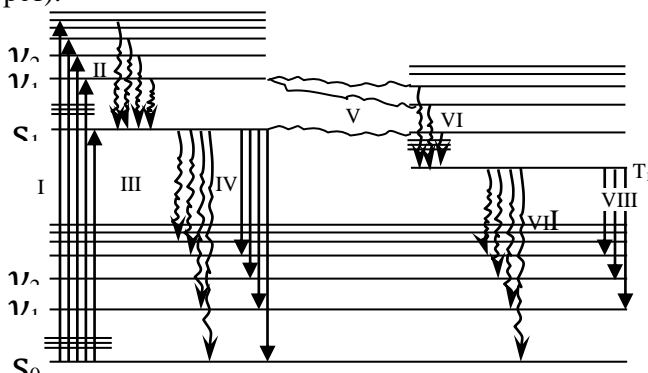
Молекулалар екі немесе одан да көп атомдардан тұрады, атомдар бір-бірімен белгілі бір бағытта және химиялық байланыстар арқылы байланысады. Бұндай байланыстар сыртқы электрондардың эсерлерінен пайда болады. Бұл кезде атомдар бір-біріне жақындайды, бірақ олардың толған қабаттары бір-бірімен жанаспайды. Атомға қарағанда молекуланың энергетикалық деңгейі күрделірек. Электрондардың қозғалысынан басқа атомдардың өздерінің, дәлірек айтқанда оның ядросының тербелісі болады және сонымен бірге молекуланың өзінің тұтас дене ретіндегі айналуы болады. Сондықтан кез келген қалыпты жағдайда молекуланың энергиясы электрондық,

тербелмелі және айналмалы энергиялардың қосындысынан тұрады: $E = E_{эл} + E_{терб.} + E_{айн.}$

Ең көп үлесті электрондар энергиясы қосса, ең аз үлесті молекуланың айналмалы энергиясы қосады: $E_{эл} \gg E_{терб.} \gg E_{айн.}$

Молекулалардың айналуы заттардың газ тәрізді күйлерінде ғана байқалады, сұйық және қатты, яғни кондирсирленген күйлерінде олардың айналуы қиындайды. Атом сияқты молекулада белгілі энергетикалық жағдайларда болады, оларды энергетикалық деңгейлер немесе орбитальдар дейді. Әрбір электрондық жағдайға тербелмелі деңгей, ал әрбір тербелмелі деңгейге айналмалы деңгей сәйкес келеді. Әрбір деңгей негізгі, қосымша, магнитті және спинді сандардан басқа тербелмелі және айналмалы квант сандарымен сипатталады.

Сырттан энергия алғанда немесе сыртқа энергия бергенде молекула бір энергетикалық деңгейден екіншісіне ауысады (14.7-сурет).



14.7-сурет. Молекуладағы энергетикалық ауысулар

Молекулада да атомдағы сияқты сыртқы (оптикалық) электрондар қозуға бейім болады. Сыртқы электрондарды қоздыру энергиясының мәні де атомдардағыдай ($150-600$ кДж.моль⁻¹), ол көрінетін және УК спектрлерге сәйкес болады. Бір электрондық жағдайдағы тербелмелі деңгейлер аралығындағы ауысуларға ($0,4 - 150$ кДж.моль⁻¹ сеулелену ИҚ ауданда) аз энергия жұмсалады, айналмалы деңгейдегі

ауысуларға одан да аз энергия ($0,01-0,4$ кДж.моль⁻¹, сәулелену кашық ИҚ және микротолқындар ауданында) жұмсалады.

Энергетикалық деңгейлер арасында негізгі квант санын өзгерте жүретін ауысулар электрондық, ал айналмалы деңгейшелер арасындағы ауысулар айналмалы деп аталады. Олардың спектрлерін де өздеріне сәйкес (электрондық, тербелмелі және айналмалы деп) атайды. Таза электрондық және тербелмелі спектрлер жок. Электрондық ауысу міндетті түрде тербелмелі және айналмалы жағдайлардың өзгеруі арқылы жүзеге асады, ал тербелмелі ауысу айналмалы жағдайдың өзгеруіне әкеліп соғады.

Спектроскопияда көбінесе молекуланың электромагниттік өрістің әсерінен қозуын қолданады. Бұл кезде молекула фотонды жұтады, фотонның энергиясы оның орбитальдарының энергиялар айырымына тең болады. Барлық жұтылған жиіліктер жиынтығы молекуланың жұту спектрін құрайды, оны молекулалық абсорбциялық спектр деп атайды. Заттың бұзылуына әкеліп соғатын қоздыру көздері (мысалы, плазма) қолданылмайды. Молекуланың энергетикалық жағдайының саны көп болады және жеке ауысулардың энергияларының шамалары да бір-біріне жақын болғандықтан, оларды бір-бірінен ажырату қиынға соғады. Сондықтан молекулалық спектрде спектральды сызықтар бір-бірімен қосылып, бірігіп кеткен болады да, біртұтас жұту жолағын береді.

Молекуланың қалыпты жағдайға ауысуы атомға қарағанда қиынырақ болады. Алдымен қысқа уақыт ішінде ($\sim 10^{-13}$ с) молекула қозған жағдайдың негізгі деңгейіне S_1 ауысады (14.7-сурет, II – процесс). Бұл кезде артық энергия жылу түрінде бөлінеді. Одан әрі процесс үш түрлі жолдың біреуімен жүзеге асады: 1) сәуле шығармай, молекуланың басқа бөлшекпен соқтығысуы арқылы жылу бөлуі (III-процесс); 2) қозбаған S_0 жағдайының тербелмелі деңгейлерінің біреуіне фотон шығару арқылы ауысуы (IV – процесс, флуоресценция); 3) триплетті қозған T_1 деңгейге ауысу (VI – процесс) және одан әрі S_0 жағдайына жылу бөлу арқылы ауысу (VII-процесс) немесе фотон бөлу арқылы ауысуы (VIII – процесс, фосфоресценция).

Флуоресценция және фосфоресценция процестерін біріктіріп люминесценция құбылысы деп атайды.

Молекулада да атомдағы сияқты барлық энергетикалық өзгерістер мүмкін бола бермейді. Мысалы, бір актіде бір электронның ауысуына тиым салынған, қосымша квант санын бірден жоғары бірлікке өзгертіп ауысуға және спин санын өзгертіп ауысуға тиым салынған.

Фотондарды жұту мүмкіншілігі жұту жолағының спектральды сызықтарының қанықтығын анықтайды. Жолақтың максимумы қанықтығы ең жоғары сызыққа сәйкес келеді.

Молекулалық-спектроскопиялық анализ әдісі. Аналитикалық сигналдың шығу тегіне байланысты молекулалық-спектроскопиялық әдістерді бірнеше түрге бөледі:

1. Абсорбциялық молекулалық спектроскопия валенттілік электрондарының энергетикалық ауысуына негізделген, олардың сигналдары көрінетін және УК аудандарда байқалады. Молекуланың көрінетін және УК сәулелерді жұтуына негізделген аналитикалық әдістерді спектрофотометриялық және фотометриялық әдістер деп атайды.

2. Абсорбциялық молекулалық спектрометрия (инфрақызыл спектрометрия) – бұл тербемелі ауысуларға негізделген, олардың сигналдары ИҚ ауданда байқалады. ИҚ спектрометрия – бұл қосылыстарды идентификациялау мен молекула құрылысын зерттеудің ең тиімді жолы.

3. Люминесцентті спектрометрия қозған молекуланың жарықты шығаруына негізделген әдіс. Егер энергетикалық ауысу электронның спин санын өзгертпей жүзеге асатын болса әдіс флуоресцентті спектрометрия деп аталады, ал егер энергетикалық ауысу электронның спин санын өзгертіп жүзеге асатын болса оны фосфоресцентті спектрометрия деп атайды.

4. Магнитті резонансты спектроскопия магнитті өріске орналастырылған молекуладан сигнал алуға негізделген әдіс.

5. Фотоакустикалық спектроскопия – бұл әдіс сәуле шығармайтын ауысулардағы жылуды өлшеуге негізделген.

6. Рентгенді спектроскопия молекуланың ішкі электрондарын қоздыруға негізделген әдіс.

14.2.4 Жарық жұтудың негізгі заңы

Әрбір біртектес система жарықтың белгілі толқын ұзындығын сіңіреді. Яғни ерітінділер әр түсті болғандықтан, жарықты таңдамалы жұтады. Мысалы, ерітінді жасыл түсті болса өз бойынан жасыл жарық спектрін өткізіп, қалған спектрлерді жұтады.

Жарық энергиясының белгілі мөлшерін жұтқан молекула өзінің минималды энергиясы бар негізгі жағдайынан (E_1) жоғарғы энергиялық жағдайына E_2 -ге ауысады.

Система біртектес болса жұтылған энергияның мөлшері энергияны сіңіретін заттың концентрациясына тура пропорционалды болады:

$$M+h\nu=M^*$$

Бұндағы: M^* – жоғарғы энергиялы мөлекула тұрақтылығы $10^{-8} - 10^{-9}$ с;

h – Планк тұрақтысы;

ν – жұтылған жарықтың жиілігі;

$\nu=c/\lambda$ – бұндағы c – жарықтың таралу жылдамдығы;

λ – толқын ұзындығы.

M^* – молекуласы өте тұрақсыз және бөлініп шығатын жылудың мөлшері де аз болғандықтан ерітіндіде ешқандай сыртқы өзгеріс байқалмайды.

Фотометриялық анализ 2-сатыдан тұрады:

1) Анықтайтын заттың түсті ерітіндісін алу. Ол үшін бейорганикалық немесе органикалық реагентпен комплекс түзу немесе тотығу-тотықсыздану реакциясын (мысалы: $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{MnO}_4^-$) қолданады.

2) Боялған қосылыс, дәлірек айтқанда боялған ерітінді жұтқан жарықтың мөлшерін өлшеу.

Жұтылатын жарықтың мөлшері боялған ерітіндінің қалыңдығына тікелей байланысты болады.

Интенсивтігі I_0 жарық шоғы боялған ерітіндінің қабатынан өткенде, оның белгілі мөлшері жұтылады, екінші бөлігі шағылады және үшіншісі таралады. Осыған байланысты жарық ерітіндіден әлсіреп өтеді. Өткен жарықтың интенсивтігін I десек, онда $I_0 > I$ болады. Жарықтың жұтылуын салыстырып өлшегенде оның таралатын және шағылатын мөлшерлерін

ескермеуге болады. Жарық шоқтарының интенсивтігі арасындағы байланыс Бугер-Ламберт заңымен анықталады. Бұл заң бойынша белгілі заттың біртектес қабаты жарықтың белгілі бөлігін жұтады. Қабаттарының қалыңдығы бірдей заттар жарықтың бірдей үлесін, яғни мөлшерін жұтады. Жұтылған жарықтың үлесі түскен жарықтың интенсивтігіне байланысты емес. Мысалы, төртбұрышты кюветаны тең қабаттарға бөлсек, әр қабат жұтатын жарықтың үлесі бірдей болады.

Жарық бірінші қабаттан өткенде n есе әлсірейді. $\frac{I_0}{I_1} = n$;

$$I_1 = \frac{I_0}{n}$$

Бірінші қабаттан өткен жарық I_1 екінші қабатқа түседі де, қалыңдығы бірдей болғандықтан, ол да n есе әлсіреп өтеді:

$\frac{I_1}{I_2} = n$; $I_2 = \frac{I_1}{n}$. Енді I_1 орнына оның өз мәнін қойсақ:

$$I_2 = \frac{I_1}{n} = \frac{I_0}{n^2}.$$

Сол сияқты $\frac{I_2}{I_3} = n$; $I_3 = \frac{I_2}{n} = \frac{I_0}{n^3}$.

Қалыңдығы l қабаттан өткен жарықтың I мөлшері: $I = \frac{I_0}{l}$;

$\frac{I_0}{I} = n^l$; $\frac{I_0}{I}$ қатынасының ондық логарифмі ерітіндінің оптикалық

тығыздығы деп аталады, ол $A(D)$ белгіленеді: $A = \lg \frac{I_0}{I} = K_1 \cdot l$.

Ламберт-Бугер заңы бойынша жарықтың жұтылған мөлшері боялған ерітіндінің қалыңдығына тікелей байланысты.

Жоғарыда айтылған тәсіл Ламберт-Бугер заңын геометриялық жолмен қорытып шығару әдісі. Математикалық жолмен Ламберт-Бугер заңы экспоненциалды байланысты көрсететін теңдікпен өрнектеледі:

$$I = I_0 \cdot e^{-K_1 l} \quad (14.1)$$

e – натурал логарифмнің негізі;

K_l – жұтылу коэффициенті;

l – жарық жұтатын қабаттың қалыңдығы;

I/I_0 – қатынасын өткізгіштік деп атайды да T деп белгілейді.

(1) – теңдіктің логарифмді түрін жазсақ: $\ln I = \ln I_0 - K_l l$.

Енді натурал логарифмді ондық логарифмге айналдырсақ: $2,3 \lg I = 2,3 \lg I_0 - K_l l$. Осы теңдеуді өзгерте отырып мынадай

теңдік алуға болады: $\lg \frac{I_0}{I} = K_l l = A$. Сонда $A = K_l l$. Яғни,

$I = I_0 \cdot 10^{-K_l l}$. Оптикалық тығыздық пен өткізгіштік арасындағы

байланыс: $-\lg T = A$. Жарық жұтатын заттың концентрациясы (C) мен оптикалық тығыздықтың (A) арасындағы байланыс Бер заңымен анықталады. Бұл заң бойынша ерітіндінің қалыңдығы тұрақты болса оптикалық тығыздықтың мәні ерітіндінің

концентрациясына тура пропорционалды: $\lg \frac{I_0}{I} = A = K_n C$.

Бұндағы, K_n – пропорционалдық коэффициенті; C – анықталатын заттың концентрациясы.

Боялған ерітіндінің бойынан өткен монохроматты жарық шоғының интенсивтігі (I), түскен жарық шоғының интенсивтігі (I_0), боялған қосылыстың концентрациясы (C) және ерітіндінің қалыңды (l) арасындағы байланысты жалпы Бугер-Ламберт-Бер заңымен өрнектейді:

$$I = I_0 \cdot 10^{-K \cdot C \cdot l} \quad (14.2)$$

K – жарықжұту коэффициенті. Бұл мән 1) еріген заттың табиғатына; 2) температураға; 3) еріткішке және 4) жарық толқынының ұзындығына байланысты. Егер $C=1$ моль/л; $l=1$ см болса, онда (K) – молярлы жарық жұту коэффициенті деп аталады да, ε деп белгіленеді. Молярлы жарық жұту коэффициенті деп қалыңдығы 1 см кюветадағы 1М ерітіндінің оптикалық тығыздығын айтады, оны ε -деп белгілейді. ε - ерітіндінің қалыңдығы мен концентпрациясына тәуелді емес, ол боялған қосылыстың табиғатын көрсетеді. Бұл кезде

$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l}$. Жарық жұтудың негізгі заңы толық сақталғанда ерітіндінің оптикалық тығыздығы (A) молярлы жарық жұту

коэффициентіне, жарық жұтатын заттың концентрациясына және ерітіндінің қалыңдығына тікелей тәуелді:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (14.3)$$

Молярлы жарық жұту коэффициентінің теориялық мәні $\varepsilon \approx n \cdot 10^4$. Бугер-Ламберт-Бер заңын қолданып анықтайтын заттың анықталу шегін (C_{\min}) табуға болады. (3) – теңдіктен $C_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon \cdot l}$. Егер $l = 1$ см болса және $A = 0,005$ болса, онда $C_{\min} = \frac{0,005}{(10^4 \cdot 1)} = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Егер заттың анықтау шегін одан әрі азайту қажет болса ерітіндінің қалыңдығын көбейту керек.

Бугер-Ламберт-Бер заңы белгілі жағдайда сұйытылған ерітінділер үшін әділетті. Бугер-Ламберт-Бер заңы мына жағдайларда ғана сақталады:

1) ерітіндідегі жарық жұтатын бөлшектердің құрамы тұрақты болуы және өзгермеуі керек. Ол үшін аналитикалық реакцияның химизміне байланысты жүргізу жолын мұқият қадағалау керек;

2) ерітіндіден өтетін жарық шоғының монохроматты және параллельді болуы керек;

3) температура тұрақты болуы керек.

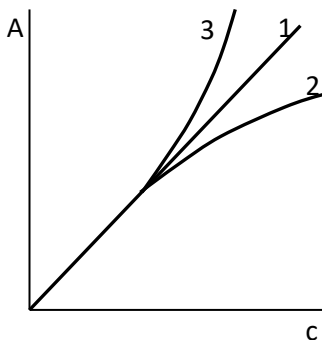
Егер ерітінді Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынбаса, онда заттың анықталуында тұрақты қате пайда болады. Бугер-Ламберт-Бер заңының сақталмауының біріншіде химиялық, екіншіден инструменталдық (құралдық) себептері болады. Анықтайтын затпен химиялық реакция жүргізгенде жарық жұтатын қосылыс түзу реакциясымен қатар (бөгде) реакциялар жүруі мүмкін. Соның нәтижесінде анықталатын зат жарық жұтатын бөлшекке толық айналмайды. Ескеретін бір нәрсе: Бугер-Ламберт-Бер заңы оптикалық тығыздықтың (A) тек жарық жұтатын бөлшектердің концентрациясына тәуелділігін көрсетеді, ал анықталатын ерітіндінің жалпы концентрациясына тәуелді емес. Анализдің дұрыс болуы үшін және қатені азайту мақсатында анықталатын затты түгел жарық жұтатын бояулы қосылысқа айналдыру керек. Бугер-Ламберт-Бер заңының

сақталмауының инструментальды себебі: ол жарықтың монохроматты болмауы. Бұған дейін қорытылып шығарылған (14.1-14.3) теңдіктер тек монохроматты жарық үшін қолданылады.

14.2.5. Бугер-Ламберт-Бер заңынан ауытқу жағдайлары

Белгілі бір жағдайларда сұйытылған ерітінділер Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынады, мысалы: 1) жарық монохроматты болғанда; 2) жарық жұтатын жүйеде химиялық өзгерістер (эрекеттесулер) болмаған жағдайда; 3) сыну коэффициенті тұрақты болғанда.

Бұл жағдайлар орындалмағанда молярлы жарық жұту коэффициенті (ε) өзгереді және оптикалық тығыздықтың (A) концентрациямен (C) байланысын көрсететін қисықта түзу сызықты болмайды (14.8-сурет).

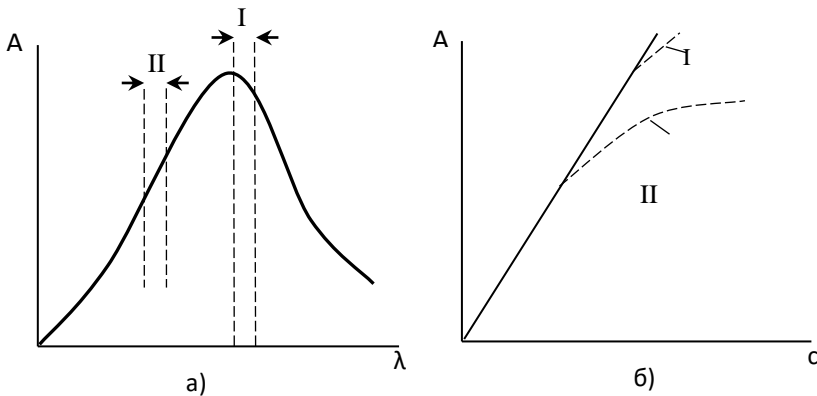


14.8-сурет. Оптикалық тығыздықтың концентрацияға тәуелділігі:
1- жүйе Бугер – Ламберт – Бер заңына бағынатын жағдайда;
2 – Бугер – Ламберт – Бер заңынан теріс ауытқу жағдайында;
3 – Бугер – Ламберт – Бер заңынан оң ауытқу жағдайында.

Егер ε –нің мәні азайса, онда заңнан теріс ауытқу (2) болады, ал ε мәні көбейсе, онда оң ауытқу (3) болады. Негізгі заңнан ауытқудың себептері: 1) болжанған; 2) шынайы болып бөлінеді. Болжанған себептер, олар жарық шоғының монохроматты болмауынан, яғни а) жарық шашырауынан және б) кездейсоқ сәулелердің түсуінен туындайды. Оларды инструментальды себептер деп атайды. Ал химиялық эрекеттесулер нәтижесінде пайда болатын себептер химиялық деп аталады. Шынайы себептер олар сыну коэффициенттерінің

өзгеруінен пайда болады. Жарық шоғының монохроматты болмауы оптикалық құрылғылардың кемшіліктерінен болады. Әр монохроматордың өзінің шектеулі мүмкіндіктері болады. Саңылаулар толқын ұзындығының белгілі интервалын ғана қамтиды.

14.9-суретте жарық шоғының монохроматты болмауы нәтижесінде Бугер-Ламберт-Бер заңынан теріс ауытқу жағдайлары (I, II – қисықтар) келтірілген. Заттың концентрациясы артқан сайын A_{\max} мәнінен орта мәннің ауытқуы да айтарлықтай болады.



14.9-сурет. Жарық шоғының монохроматты болмауы нәтижесінде Бугер-Ламберт-Бер заңынан теріс ауытқулар: а) жұту спектрі; б) градуирленген график.

Осы жағдайды ескеріп оптикалық тығыздықты өлшеуді жарықты максимальды жұту ауданында жүргізген жөн. Оптикалық тығыздықтың азаюы кең жолақты спектрде көп байқалмайды, ал тар жолақты да ол қатты байқалады. Яғни кең жолақты спектр беретін ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшеу үшін аса монохроматтандырудың қажеттігі жоқ. Бұндай жағдайда абсорбциялық жарықсүзгісі бар фотоэлектроколориметрді (ФЭК) қолдану жеткілікті. Егер анықталатын ерітінді тар жолақты спектр беретін ерітінді болса, онда (мысалы, сирек жер элементтерінің аква-комплекстері) спектрофотометрді (СФ) қолданған жөн.

Шашыраңқы сәуле $I_{шашыр.}$ – ол бөтен сәуле, ол оптикалық құрылғыда линзалар мен айналардың беткі қабатынан жарықтың шағылуы және шашырауы нәтижесінде пайда болады. Шашыраңқы сәуле монохроматордан шығатын жарыққа I_o қабаттасып түседі. $I_{шашыр.}/I_o + I_{шашыр.}$ қатынасын шашыраңқы жарық деңгейі (α) деп атайды.

Оны ескеретін болса, өлшенетін оптикалық тығыздығы:

$$A' = \lg \frac{I_o + I_{шашыр.}}{I_l + I_{шашыр.}} \quad (\text{негізгі } A = \lg \frac{I_o}{I_l}).$$

Неғұрлым монохроматор саңылауы кеңірек ашылған сайын, соғұрлым ерітіндіге шашыраңқы жарық көбірек түседі. Жарық көзінен ерітіндіге түсетін жарық I_o – аз болса немесе салыстырмалы ерітіндінің оптикалық тығыздығы үлкен болса саңылауды кеңірек ашады. Сонымен қатар, детектордың (қабылдағыштың) сезімталдығы төмен болған жағдайда да саңылауды кеңейтеді. Шашыраңқы сәуле әсіресе УК-ауданда көбірек байқалады, өйткені бұл ауданда детектордың сезімталдығы бірнеше есе төмен болады. Ұзын толқынды ауданға қарағанда, қысқа толқынды аудандарда саңылау кеңірек ашылады. Соның нәтижесінде оптикалық тығыздықты A бұрмаланған мәні пайда болады да, жалған максимум байқалады.

Шашыраңқы сәулені азайту үшін монохроматорларда қосымша жарық түсетін саңылау болады және жарық шоғының жолына арнайы жарықсүзгілерін қояды. Бұндай жарықсүзгілерін, әсіресе шашыраңқы сәуле әсері өте жоғары болатын аудандарда қолданады. Кездейсоқ сәуле қайта сәулеленудің (флуоресценцияның) салдарынан болады. Бұл кезде зат бөлшектері жылу бөлу немесе сәуле шығару арқылы негізгі жағдайға қайтып оралады. Бөлінген сәуле шығатын сәулеге қабаттасады да, сөйтіп оның қанықтығы артады, нәтижесінде оптикалық тығыздық кемиді. Негізгі заңнан ауытқудың шынайы себептері сыну коэффициентінің « n » өзгеруімен, яғни жарық жылдамдығының және λ -ның өзгеруімен байланысты болады. Концентрация аз болғанда « n »-өзгеруін ескермейді. Ал қажет болғанда A мен ε мәндерін $n/(n^2 + 2)^2$ -ге

көбейтіп, түзету енгізеді. Жалпы ескеретін нәрсе: 1) A – оптикалық тығыздық пен l – арасындағы байланыс әрқашанда түзу сызықты болады; 2) негізгі заңнан ауытқу, ε -ның есептелген-экспериментальды мәнінің теориялық мәннен өзгеше болуын тудырады. Нақты жағдайда есептелген ε - байқалған (орташа) молярлы жарық жұту коэффициенті деп аталады.

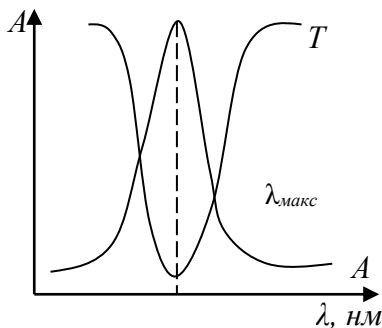
Фотометрлік анықтаулар жүргізу үшін қажет жағдайлар.

Компоненттерді фотометрлік анықтау үшін мына жағдайлар қажет:

- 1) ерітіндідегі түсті (боялған) қосылыстың толық түзілуі;
- 2) негізгі заңнан (Бугер-Ламберт-Бер заңынан) ауытқудың болмауы;
- 3) жоғары дәлдік;
- 4) анализдің сезімталдығы.

Фотометрлік анықтаулар жүргізу үшін ең алдымен:

1. Жарық шоғының белгілі бір толқын ұзындығын таңдап алу қажет. Ол үшін жұту спектрін түсіріп, яғни $A = f(\lambda)$ қисығын тұрғызып, жарықты максимальды жұту ауданын табады. Жұту спектрінің максимумына сәйкес ауданды таңдап алу анықтаудың сезімталдығы мен дәлдігін қамтамасыз етеді (14.10-сурет).



14.10-сурет. Жарықты жұту спектрі мен жарықты өткізу қисығы.

Мысалы, $A-\lambda$ – жұту спектрі болса, $T-\lambda$ – жарықсүзгісінің жарықты өткізу қисығы. Екі нүкте бір-біріне дәл болған сайын сезімталдық пен дәлдік толығырақ қамтамасыз етіледі.

2. Әр құрылғының өзінің A - оптикалық тығыздықты анықтау қатесі болады. Осыған байланысты концентрацияны анықтаудың қатесі пайда болады (ΔC). Минималды салыстырмалы қате $\Delta C/C$, бұндағы C – ерітіндідегі анықталатын компоненттің концентрациясы. Ал A - тың мәні $0,1 - 1,0$ аралығында болғанда мүмкін болады.

3. Бугер-Ламберт-Бер заңына сәйкес, жарық жұтатын қабаттың қалыңдығын арттыру арқылы анықтау шегін төмендетуге болады. Бірақ $l > 5$ см болғанда жарықтың шашырауының күшеюіне байланысты қате пайда болады. Сондықтан кюветаның қалыңдығы $1 - 5$ см аралығында болуы қажет.

4. Фотометриялық реакцияны жүргізу жағдайлары (рН, комплексті қосылыстардың пісіп-жетілу уақыты) толық сақталуы қажет.

5. Анықталатын ерітінді негізгі жарық жұту заңына (Бугер-Ламберт-Бер заңына) бағынуы қажет және бұл ең негізгі қажет жағдай.

Боялған қосылыстың Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынатындығын әртүрлі тәсілдермен анықтайды:

1) $A = f(C)$ байланысының градуирленген графигін λ -ның таңдап алынған мәнінде тұрғызу. Егер ерітінді Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынса, онда бұл $A-C$ қисығы 0-нүктесінен өтетін түзу сызықты береді;

2) $A - \lambda$ – әртүрлі концентрациялы ерітінділерден алу. Егер ерітінді Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынса, онда бірдей пішіндегі бірнеше қисықтар сериясы алынады. Егер максимумдардың барлығы бір нүктеге түссе, онда Бугер-Ламберт-Бер заңының сақталғаны.

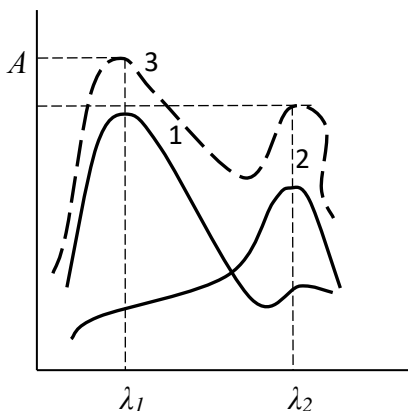
14.2.6. Аддитивтілік заңы

Оптикалық тығыздық заттың экстенсивті қасиетіне жатады. Сондықтан зат қоспасының оптикалық тығыздығы оның құрамындағы әр заттың оптикалық тығыздығының қосындысына тең болады. Бұл әрбір зат Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынатын болса және олар өзара химиялық әрекеттеспейтін болса ғана орындалады. Сонымен m –

заттарының қоспасы үшін бірдей λ -да

$$A = \varepsilon_1 C_1 l + \varepsilon_2 C_2 l + \dots + \varepsilon_m C_m l$$

14.11-суретте екі заттың жеке спектрлері мен олардың қосынды спектрлері берілген. Аддитивтілік принципі аналитикалық химияда кең қолданылады.



14.11-сурет. Екі компонентті қоспаның жарықты жұту спектрі.

1 – А компонентінің спектрі; 2 – В компонентінің спектрі; 3 – қосынды спектр

Фотометриялық анализде қолданылатын, яғни фотометрленентін жүйелерге мыналар жатады:

1. Өртүрлі бейорганикалық тұздардың аква-комплекстері: Со, Си, Ni, Cr, сирек жер элементтерінің (СЖЭ). Бұлардың бәріде көрінетін жарық толқындарын жұтады. СЖЭ-нің аквакомплекстерінің ерекшеліктері: олардың жұту спектрлері өте тар жолақты. Бұндай қосылыстарды анықтау сезімталдығы өте төмен. Аква комплексстердің жұту коэффициенттері $n \cdot 10^2$ – ден аспайды.

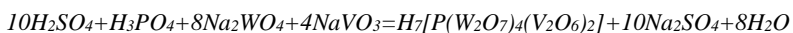
2. Органикалық қосылыстардың қоспасы және олардың изомерлері. Олардың жұту спектрлері УК және ИҚ аудандарында орналасқан. Органикалық қосылыстардың көпшілігінің өздеріне тән жұту спектрлері болады.

3. Кейбір элементтер белгілі бір тотығу дәрежелерінде ашық түсті боялған қосылыстар береді. Мыс, $Mn(II) \rightarrow HMnO_4$ – на дейін тотыққанда, осы қышқылдың ерітіндісі толқын ұзындығы $\lambda=540$ нм жарықты қарқынды түрде жұтады. Ванадийдің әртүрлі тотығу дәрежесінде түзілетін қосылыстардың барлығы да көрінетін жарық спектрінің әр бөлігінде жарықты қарқынды түрде жұтады. Мысалы: $Co(II) \rightarrow Cr_2O_4^{2-}$ және $Cr_2O_7^{2-}$ – иондарының сулы ерітіндідегі немесе OsO_4 және J_2 – тың органикалық еріткіштердегі жұту қабілеттері жоғары болады.

4. Комплексті қосылыстар ерітінділері:

1) лигандтары бейорганикалық қосылыстар. Мысалы, ондай лигандтарға: бейорганикалық қышқылдардың аниондары (Cl^- , J^- иондары), аммиак, H_2O_2 жатады. Бұндай ерітінділердің молярлы жұту коэффициенті $n \cdot 10^3$ – тен аспайды. Сондықтан металдарды бұндай қосылыстар күйінде анықтаудың сезімталдығы онша үлкен емес.

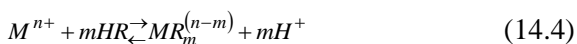
2) Гетерополиқосылыстар, оларды S , V , P , As , Ce , Zn – ды анықтауда қолданады. Мысал ретінде келесі реакцияны қарастырсақ:



3) Лигандтары органикалық қосылыстар болатын комплексті қосылыстар. Бұлардың бейорганикалық лигандтарға қарағанда жұту қабілеттері жоғарырақ.

Органикалық лигандтар әр түрлі классификацияланады. Мысалы, органикалық лигандтың зарядының типіне байланысты:

а) органикалық лиганд – анион, бұл жалпы формуласы HR болатын органикалық реагенттердің үлкен тобына тән. Бұлар металл катиондарымен әрекеттескенде өздерін қышқылдар сияқты көрсетеді. Олардағы протон металл ионымен алмасады. Реакцияның жалпы теңдеуі:



Бұнда комплексті қосылыс түзілу реакциясының толық жүруі сутек ионының концентрациясына $[H^+]$ – байланысты екенін байқауға болады.

Егер реагент мейлінше күшті қышқыл болса, онда реакция (14.4) қышқылдық ортада толық жүреді. Ал ол керісінше әлсіз қышқыл болса, онда рН мәні жоғары болғанда ғана реакция толық жүреді. Бірақ рН-тың тым жоғары мәнінде гидролиз жүріп, гидрокомплексстер және гидрототықтар түзілуі мүмкін.

б) органикалық лиганд – зарядталмаған молекула. Түзілетін комплекс әдетте катион болады. Бұндай қосылыстың мысалы ретінде темірдің 1,10-фенантролинмен қосылысы ферроинды айтуға болады. Бұндай реагенттердің негіздік қасиеттері болады және сулы ерітіндіде протонданған түрінде RH^+ – жүреді. Реагенттің катионмен әрекеттесуін (14.4) – теңдігімен көрсетуге болады, яғни, тепе-теңдік ауысуы $[H^+]$ -на байланысты болады.

в) органикалық лиганд – катион. Ол метал иондарының анионды типтегі (хлоридті, иодидті) комплекстерімен әрекеттеседі. Түзілетін қосылыс ионды-ассоциаттарға жатады, мысалы: родамин Б.

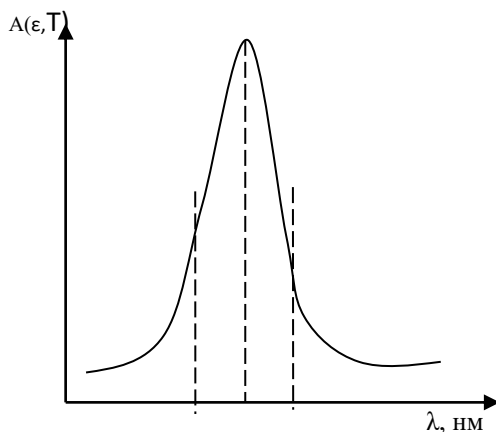
5. Аралас комплексті қосылыстар –полиядролық комплекстер, олардың құрамына бірнеше металл атомдары және құрамында бірнеше лиганд болатын моноядролық қосылыстар кіреді. Екінші лигандты енгізу нәтижесінде комплекс жаңа қасиеттерге ие болады, яғни түс пайда болады немесе түстің қанықтығы артады, немесе органикалық еріткішпен экстракциялану қабілеті артады. Мысал ретінде $PtAuCl_6$ келтіруге болады.

6. «Күшейткіш реакциялар» нәтижесінде түзілетін қосылыстар. «Күшейткіш реакциялар» – бұлар «эффektivтің молярлы жұту коэффициентін оның теориялық мәніне дейін көтеруге мүмкіншілік беретін реакциялар. Бұлардың мәні мынада: реакция нәтижесінде түзілген қосылыста анықталатын элемент өте төмен стехиометриялық қатынаста болады. Басқа мейлінше сезімтал реакция арқылы осы қосылыста анықталатын элементпен салыстырғанда жоғары стехиометриялық қатынаста болатын басқа элементті анықтайды. Алынған мәліметтерге

сүйеніп бірінші элементтің эквивалентті концентрациясын есептеп табады.

7. Анықталатын элемент катализатор ролін атқаратын реакция нәтижесінде түзілген боялған қосылыстар. Бұған негізделген әдістердің сезімталдығы жоғары болады.

Жұту спектрлерінің түрі химиялық байланыс түзуге қатысатын сыртқы орбитальдағы электрондардың жағдайымен анықталады. Сондықтан жұту спектрін – электронды жұту спектрі деп атайды. Электронды жұту спектрі молярлы жұту коэффициенті (ε), оптикалық тығыздық (A) немесе өткізгіштікпен (T) жұтылатын жарық толқынының ұзындығы арасындағы байланысты көрсетеді (14.12-сурет).



14.12-сурет . Жарықтың жұтылу спектрі.

$$\lambda_{1/2\text{max}} \lambda'_{1/2\text{max}}$$

Жарықтың максимальды жұтылуына сәйкес толқын ұзындығы: $\lambda_{\text{макс}}$ деп белгіленеді, соған сәйкес $\varepsilon_{\text{макс}}$, $A_{\text{макс}}$. Максимальды оптикалық тығыздықтың жартысына сәйкес толқын ұзындықтары: $\lambda_{1/2\text{макс}}$ және $\lambda'_{1/2\text{макс}}$ – жартылай толқын ұзындықтары деп аталады. $\lambda_{1/2\text{макс}} - \lambda'_{1/2\text{макс}}$ аралығында жарық шоғын ерітінді жақсы жұтады.

14.2.7. Спектральды сигналдарды байқау және тіркеу

Спектральды сигналдарды байқап және оларды әртүрлі құрылғылар көмегімен жазып алуға болады.

Спектральды приборлар алуан түрлі, бірақ олардың бәрінің де негізгі принциптері бірдей. Сәулелендіру көзі бірдей жиіліктегі жарық шоғын бөліп шығарушы қондырғы, зерттелетін үлгіге бөлу құралы, сәуле қабылдағыш (детектор), сигналды өзгерткіш. Бұдан басқа әрбір спектральды прибордың линзасы, айналары, саңылаулары және т.б. оптикалық бөлшектері болады. Кейбір прибор электронды қондырғыға немесе компьютерге жалғанады.

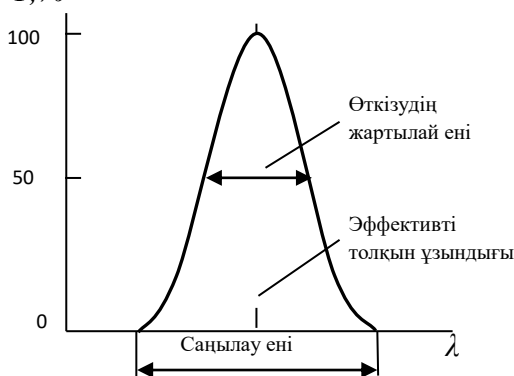
Жарықты монохроматтандыру

Практикада жарық шоқтары полихроматты, яғни толқын ұзындықтары әртүрлі сәулелерден тұрады. Абсолютті монохроматты сәуле алу мүмкін емес. Анализді жүзеге асыру үшін толқын ұзындығының мейлінше тар интервалындағы жарық шоғы алынады. Оны 2 – тәсілмен жүзеге асырады:

- 1) дисперсті емес (жарық сүзгілері көмегімен);
- 2) дисперсті (монохроматорлар көмегімен).

Жарықсүзгілерін абсорбциялық және интерференциялық деп екіге бөледі.

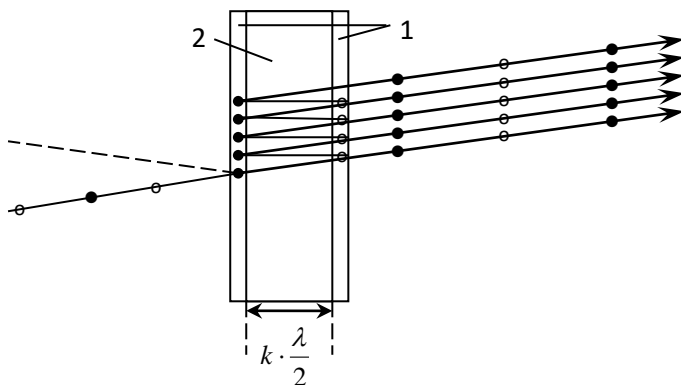
Абсорбциялық жарықсүзгілері – түсті шыны, оның жарықты өткізетін λ - шектеулі интервалы (20-40 нм) болады, ал басқа толқын ұзындықтарындағы жарықты сіңіріп алады. Әрбір жарықсүзгісінің өзінің өткізу қисығы болады (14.13-сурет). $T, \%$



Сурет 14.13. Жарықсүзгісінің жарықты өткізу қисығы

Боялған шыны орнына, арасы боялған ерітіндімен толтырылған екі қабырғасы шыныдан тұратын ыдысты да алуға болады.

Өткізудің өте тар (бірнеше $n\lambda$ – ғана болатын) жолағын алу үшін интерференциялық жарықсүзгілерін қолданады. Бұндай жарықсүзгісінде 2-жартылай мөлдір күміс пленкалары шыны пластинкаға орнатылады (14.14-сурет).



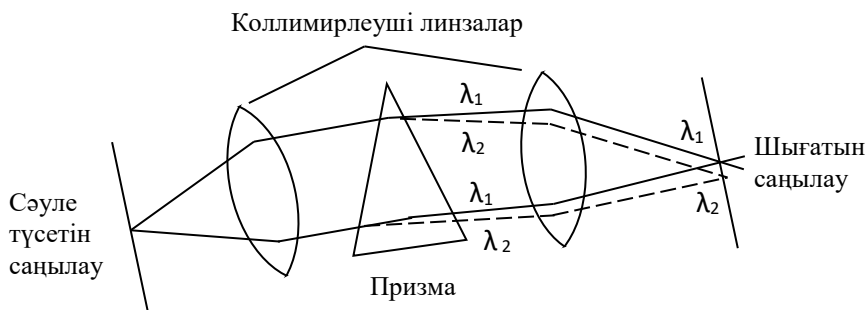
14.14-сурет. Интерференциялық жарықсүзгілерінің әсер ету принципі: ақ және қара дөңгелектер – сәйкесінше электромагниттік толқынның минимумы мен максимумы; 1-күміс пленкалар; 2-магний фторидінің қабаты

Олардың арасына мөлдір материал қабатын салады, мысалы, магний фториді қабатының қалыңдығы белгілі болуы керек. Түскен жарықтың бір бөлігі шағылады, ал екінші бөлігі магний фториді қабаты арқылы өтіп, 2-ші күміс пленка түседі. Бұл жерде де жарықтың бір бөлігі шағылып, 1-ші пленкаға түседі, ал екінші бөлігі сыртқа шығады. Осы процесс бірнеше рет қайталанады. Нәтижесінде жарықсүзгісінен толқын ұзындығы $\lambda/2$, яғни $k \cdot \frac{\lambda}{2}$ қысқарған сәуле шығады. $k = 1, 2, 3$. (k – саны реттік деп аталады). Екінші және одан жоғары

реттіктегі жарық сәулелерін жарықсүзгісі сіңіріп алады, яғни одан тек қана бірінші реттік сәуле ғана өтеді.

Монохроматор – дисперстеуші элементтен, сәуле түсетін (кіру) және сәуле шығатын саңылаулардан және бірнеше оптикалық элементтерден тұрады. Дисперстеуші элемент ретінде призма және дифракциялық тор алынады.

Призма арқылы жарықты ыдырату, яғни бөлшектеу, жарықтың екі материалдың шекарасындағы шашырауына негізделген. Ол қандай шекара десек, ол мысалы: ауа және кварц немесе ауа және шыны материалдарының шекарасы. Жарық көзінен шыққан сәуле алғашқы, яғни сәуле түсетін саңылауға шоқталады (фокусталады), сөйтіп параллельді шоқтарға айналады да, призмаға түседі (14.15-сурет).



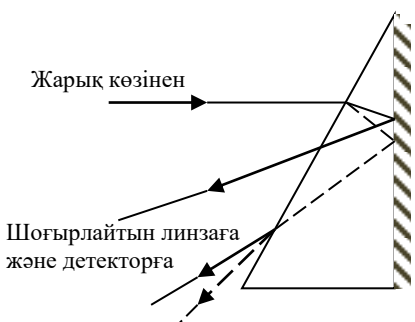
14.15-сурет. Призмалық монохроматор

Призманың қырларына түскен жарық шоғы тура бағыттан белгілі көлбеу бұрышқа сәйкес бұрылады. Көлбеу бұрыш мәні толқын ұзындығына тәуелді болады. Призмадан шыққан жарық сәулелері тағы да сынады және призмадан әртүрлі көлбеу бұрышқа сәйкес шашырайды. Бұл құбылысты жарықтың ыдырауы, яғни дисперсиясы деп атайды. Осылайша ыдыраған, яғни бөлшектенген жарық сәулелері фокусталаып сәуле шығатын, яғни 2-ші саңылауға бағытталады.

Осы саңылаудан шыққан сәуле осы саңылаудың формасына сәйкес болады, яғни өте тар жолақты. Толқын ұзындығының қажетті интервалын алу үшін призманы арнайы механикалық қондырғы көмегімен өз осінде айналдырады. Сонымен бірге

саңылау неғұрлым тар болған сайын соғұрлым одан шығатын толқын ұзындығының интервалы да аз болады.

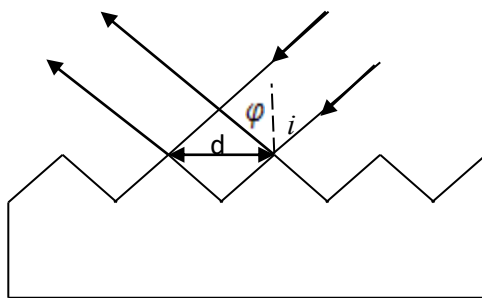
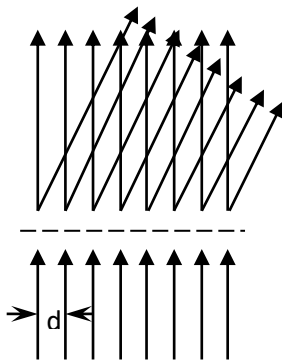
Әдетте негізгі жарықты сындыру бұрышы 60° болатын дұрыс призмаларды қолданады. Бірақ көптеген (қазіргі кездегі) соңғы кезде шығарылып жүрген приборларда көбінесе Литтров призмасы орнатылған (14.16-сурет). Ол дұрыс призманың жартысы болып табылады және оның бір жағы күмістелген. Сәуле призманың бір қырынан кіріп, сол қырдан қайта шығады. Дифракциялық торлар арқылы жарықты ыдырату дифракция және интерференция құбылыстарына негізделген.



14.16-сурет. Литтров призмасы

Дифракциялық торлар өткізгіш және шағылтқыш болып бөлінеді. Өткізгіш тор – мөлдір материалдан жасалған пластинка, мыс, шыны, оған қолмен немесе арнайы машинканың көмегімен параллельді штрихтар сызады.

Сәуле мөлдір жолақтар арқылы өтеді де, толқын ұзындықтары әртүрлі сәулелерге ыдырайды (14.17-сурет). Шағылтқыш торды металл пластинкадан дайындайды. Оның беткі (14.18-сурет) қабаты тегіс емес, тістерден тұрады.



14.17-сурет. Дифракциялық өткізгіш тор: d -тор периоды

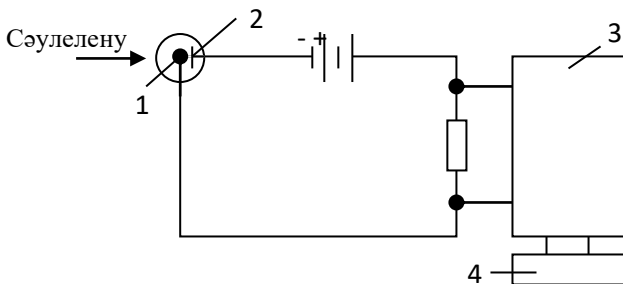
14.18-сурет. Шағылатын дифракциялық тор: d – тор периоды; i – жарықтың сыну бұрышы; φ – шағылу бұрышы

Жарық қабылдағыштар

Жарықты қабылдағыштар, яғни детекторлар ретінде фотохимиялық реакциялар, фотоэффект құбылысы және фотондарды санау қолданылады.

Фотография – белгілі фотохимиялық реакция, яғни фотондардың әсерінен күміс тұзынан металл күмістің бөліну реакциясына негізделген. Күміс тұзын (әдетте хлориді алынады) шыны пластинкаға орнатады. Сызықтардың қараюы фотопластинкаға түсетін сәуленің қанықтығына пропорционалды болады. Фотографияны эмиссионды әдісте қолданады.

Фотоэлектрлік әдістер фотоэффекті құбылысына негізделген, яғни фотон түсетін беттік қабаттан электронның үзілуіне (сыртқы фотоэффект), немесе жарықтың әсерінен электрөткізгіштігінің өзгеруіне (ішкі фотоэффект) негізделген. Фотоэффект құбылысын қолданатын құрылғыларды фотоэлементтер (14.19-сурет) деп атайды.



14.19-сурет. Сыртқы фотоэффектісі бар фотоэлементтің схемасы: 1 – анод; 2 – фотокатод; 3 – күшейткіш; 4 – индикатор

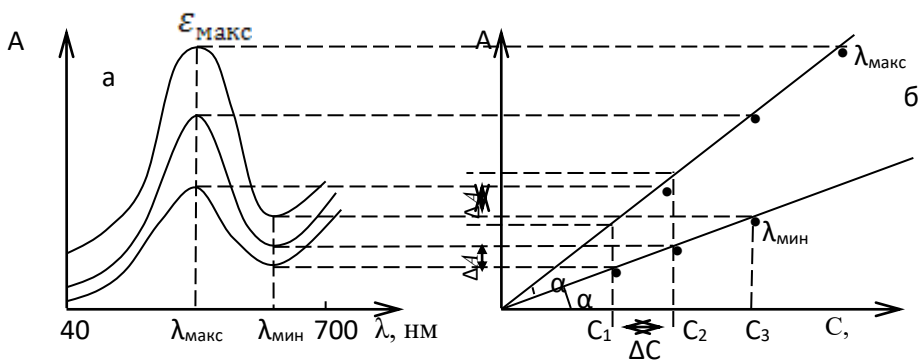
Ішкі фотоэффектісі бар фотоэлементтердің құрылысы қарапайым болады, олардың сезімталдығы төмен болады және олар тез қанығады. Оларды қанықтығы жоғары болатын көрінетін аудандағы жарықты өлшеуде қолданады.

Сыртқы фотоэффектісі бар фотоэлемент фотокатод пен анодтан тұрады, олар ауасы сорып алынған шыны баллонға орнатылады. Фотокатод сілтілі метал қосылысының қабатымен қапталған болады (Cs_2O , Cs_3Sb , K_2CdSb және т.б.). Фотон түскенде фотокатод электронды бөліп шығарады. Соңғы кездері көп жағдайда фотокебейткіштер қолданады, олар фотокатодтан және бірнеше қосымша электродтардан тұрады.

Заттың оптикалық сипаттамасын түсіру үшін спектрофотометрлер пайдаланылады. Бұл аспаптармен ертіндінің оптикалық тығыздығын түскен жарық толқын ұзындығын өзгерте отырып өлшейді.

Боялған заттардың жарық жұту максимумы көрінетін жарықтың спектрлеріне сәйкес болады. Егер жарық жұтатын бөлшектердің құрылысы не құрамы өзгерсе, еріткіштің табиғаты өзгерсе, онда жарық жұтатын системаның спектральды қасиеті өзгереді.

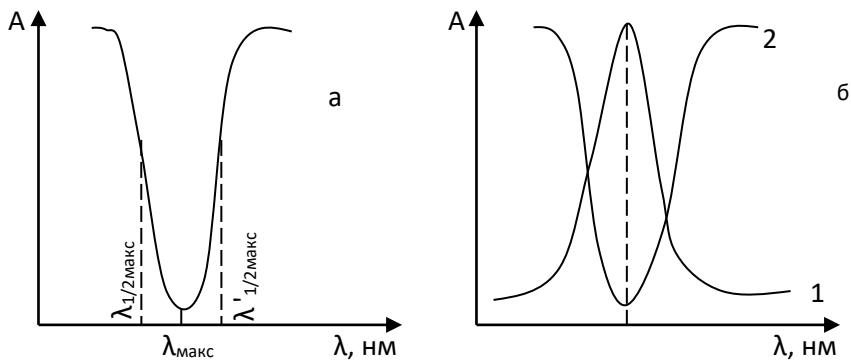
Фотометриялық анализдің дәлдігі жұтылатын жарық толқын ұзындықтарын дұрыс таңдап алуға байланысты. Әртүрлі толқын ұзындығында өлшенген ертіндінің оптикалық тығыздығы мен анықтау дәлдігінің арасындағы байланысты төмендегі мысалмен қарастырайық (14.20-сурет):



14.20-сурет. а – ерітінділердің жұту спектрі; б – А-ның $\lambda_{\text{макс}}$ және $\lambda_{\text{мин}}$ мәндеріндегі концентрацияға байланыстығы.

Суретте көрсетілгендей концентрацияны C_1 -ден C_2 -ге өзгерткенде (ΔC) соған сәйкес өзгертін оптикалық тығыздықтың ΔA мәні λ_{\max} болғанда λ_{\min} болғандағыдан әлдеқайда үлкен. Әдістің дәлдігін көрсететін $A=f(c)$ байланысының бұрыштық коэффициенті де $tg\alpha = \varepsilon_{\lambda}$ λ_{\max} -да λ_{\min} -ға қарағанда үлкен.

Барлық көрінетін жарықтың спектрінен керекті толқын ұзындығын таңдап алу үшін фотоколориметрлік анықтауда жарық шоғының жолына жарықты таңдап жұтатын жарық сүзгілерін пайдаланады. Жарық сүзгілері белгілі аралықтағы $\lambda_{1/2\max}$ - $\lambda'_{1/2\max}$ жарық толқындарын өткізеді де, қалған жарық толқындарын жұтып алады (14.21-сурет а, б).



14.21-сурет. а – жарық сүзгісінің спектралды сипаттамасы; б – фотометрлейтін ерітіндінің жұту спектрі (1) және оған сәйкес жарықсүзгісінің жұту спектрі (2).

Жарықсүзгісін таңдағанда боялған ерітіндінің максимумы жарықсүзгісінің жұту минимумына сәйкес болу керек, яғни ерітінді жұтатын жарық толқынын жарықсүзгісі жұтпай өз бойынан түгел өткізіп, ал ерітінді жұтпайтын толқындарды керісінше өз бойына сіңіріп алуы керек.

Жарықсүзгісін тәжірибеде дұрыс таңдап алу үшін жұтылатын жарықтың түсі ерітіндінің түсіне қосымша түс екенін еске сақтау қажет. Мысалы, ерітіндінің түсі қызыл болса,

ол өз бойынан қызыл жарық спектрлерін өзгеріссіз өткізеді де, жасыл жарықты жұтады.

Сондықтан жасыл жарықтың интенсивтігі анықтайтын заттың концентрациясына тәуелді өзгереді. Бұл жағдайда жасыл жарықсүзгісін пайдалану керек. Жалпы айтқанда жарықсүзгісінің түсі фотометрлейтін ерітіндінің түсіне қосымша түс болу керек.

Фотометриялық анализде анализдейтін ерітінді мен жұтылған жарық энергиясының мөлшерін өлшейді. Фотометриялық өлшеудің жалпы негізі – жеке-жеке салыстырмалы (бос) және анықтайтын ерітіндіден өткен жарық шоқтарының интенсивтігін салыстыру. Салыстырмалы ерітінді ретінде жиі таза еріткіш, яғни суды алады.

14.2.8 Анализде қолданылатын құрылғылар

Фотометриялық әдісте жарық энергиясын электр энергиясына айналдыратын фотоэлементтер қолданады. Фотоэлементте пайда болған сигнал (J) түскен жарық шоғының интенсивтілігіне (I) тікелей пропорционалды болуы керек:

$$J = K' \cdot I \quad (14.5)$$

Бұндағы, K' – фотоэлементтің сезімталдығын көрсететін тұрақты мән. (14.5) теңдіктен:

$$I = \frac{J}{K'} \quad \text{және} \quad I_o = \frac{J_o}{K'} \quad (14.6)$$

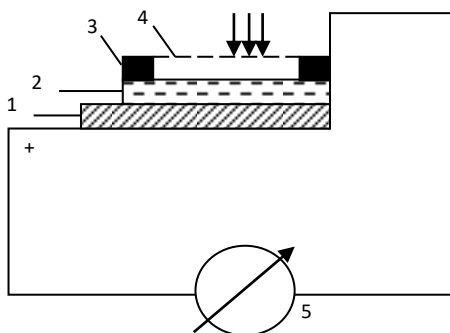
теңдігін алуға болады.

Бұндағы, J және J_o – анықталатын және салыстырмалы ерітінділерден өткен жарық фотоэлементке түскенде пайда болатын электрлік сигнал, яғни электр тогы. (14.6) – теңдіктегі мәндерді Бугер-Ламберт-Бер теңдігіне қойсақ:

$$\lg \frac{I_o}{I} = \lg \frac{K' \cdot J_o}{K' \cdot J} = \lg \frac{J_o}{J} = A$$

Фотометриялық әдісте көп жағдайда вентильді фотоэлементтер қолданылады. Вентильді фотоэлемент беті тегіс және жартылай өткізгішпен қапталған Cu не Fe электродынан тұрады. Жартылай өткізгіш ретінде Se , Tl_2S , Ag_2S , Cu_2O және

т.б. қолданылады. Жартылай өткізгіштің бетіне екінші электрод ретінде жұқа алтын, күміс не қорғасын пластинкасы жапсырылады (14.22-сурет).

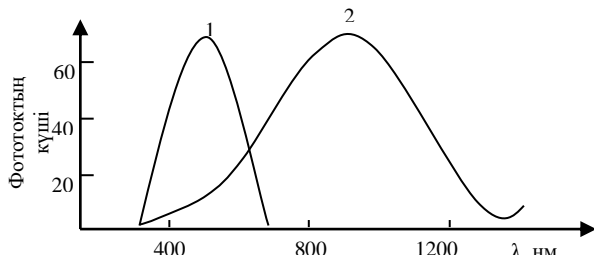


14.22-сурет. Вентильді фотоэлементтің сұлбасы:

1 - темір не мыс электроды;
2-селенді жартылай өткізгіш;
3 - металдық сақина; 4- жұқа қабатты алтын (күміс, қорғасын) электроды; 5- гальванометр

Осындай фотоэлементтің бетіне жарық энергиясы түскенде тізбекте электр тогы пайда болады.

Вентильді селенді фотоэлемент көрінетін жарық толқындарын қабылдайды (14.23-сурет).



14.23-сурет. Фотоэлементтердің спектральды сипаттамасы: 1 – селенді; 2 – күкіртті-күмісті.

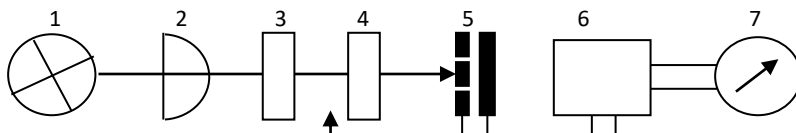
Ерітіндінің жарықты жұту қабілетін өлшейтін құралдардың классификациясы:

1. Жарық шоғын монохроматтандыру әдісіне байланысты:

а) призмалық монохроматорлары бар аспаптар – спектрофотометрлер; б) жарықсүзгілерін пайдаланатын аспаптар – фотоэлектрколориметрлер.

2. Өлшеу әдістеріне байланысты: а) бір нықты, яғни жарықты тікелей өлшеу сұлбасы бар ФЭК-тер (14.24-сурет)

377

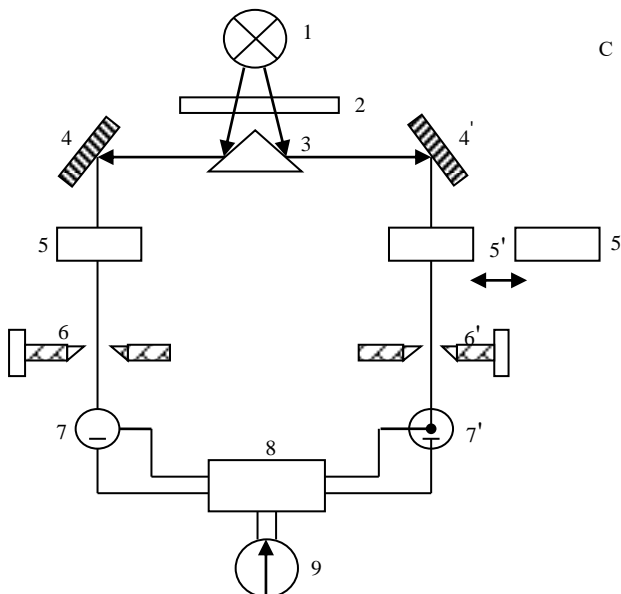


және б) екі иықты, яғни жарықты компенсациялық әдіспен өлшеу сұлбасы бар ФЭК-тер (14.25-сурет):

14.24-сурет. Тікелей әдіспен өлшейтін бірықты фотоэлектр-колориметрдің сұлбасы:

1 – жарық көзі; 2 – линза; 3 – жарықсүзгісі; 4, 4' – салыстырмалы және анықталатын ерітінділер құйылған кюветалар; 5 – фотоэлемент; 6 – күшейткіш; 7 – өлшегіш аспап (гальванометр).

Бұл құрылғыны пайдаланғанда алдымен қажетті жарықсүзгісін таңдап алады, содан кейін аспапты электрлік нөлге келтіреді. Жарық шоғының жолына салыстырмалы ерітінді құйылған кюветаны (4) қояды да, көмекші диафрагманы пайдаланып өлшейтін аспапты оптикалық нөлге келтіреді. Содан кейін жарық шоғының жолына фотометрлейтін ерітіндіні (4') қояды.



14.25-сурет. Компенсациялық әдіспен өлшейтін екі ықты фотоэлектрколориметрдің схемасы. 1 – жарық көзі; 2 – жарық сүзгісі; 3 – линза; 4, 4' – айналар; 5, 5' – салыстырмалы және фотометрлейтін ерітінді құйылған кюветалар, 6, 6' – саңылаулы диафрагмалар; 7, 7' – фотоэлементтер; 8 – күшейткіш; 9 – нөл-индикатор (нөл-гальванометр).

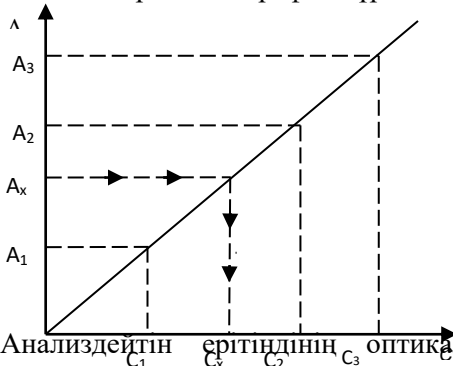
Алдымен құрылғыны электрлік нөлге келтіреді, содан кейін екі жақтан өтетін жарық шоғының жолына таңдап алған жарықсүзгілерін қояды. Оң жақтағы өлшеу барабанының (6') шкаласын нөлге қояды. Сол жақтағы жарық шоғының алдына салыстырмалы ерітінді құйылған кюветаны (5) орналастырадыда, оң жаққа фотометрлейтін ерітіндіні (5') қояды. Фотометрлейтін ерітінді жарықты көбірек жұтуы нәтижесінде фотоэлементке (7') түсетін жарық шоғының интенсивтігі аз болады да, фотометриялық тепе-теңдік бұзылады. 6-шы барабанды бұрау арқылы сол жақтан өтетін жарық шоғын азайтып, екі жақтан өтетін жарықтың интенсивтігін теңестіреді, яғни гальванометрдің стрелкасын нөлге келтіреді. Екі фотоэлементке түскен жарықтың интенсивтігі тең болса, пайда болған токтың мәні де тең; екі ток бір-біріне қарама-қарсы бағытталғандықтан, олар бірін-бірі жояды да, гальванометр нөлді көрсетеді. Содан кейін оң жақтан өтетін жарық шоғының жолына салыстырмалы ерітіндіні (5) қойғанда фотометриялық тепе-теңдік тағы бұзылады, себебі фотоэлементке (7') түсетін жарық артады. Оң жақтағы өлшейтін барабанды (6') бұрап гальванометрді тағы нөлге келтіреді. Жұтылған жарықтың мөлшерін оң барабанның шкаласымен анықтайды.

14.2.9. Анализдің практикада қолданылуы

Фотометриялық анализді қолданып, концентрацияны анықтаудың бірнеше жолы бар:

- 1) градуирленген график әдісі;
- 2) дифференциалдық әдіс;
- 3) қоспалар әдісі;
- 4) спектрофотометрлік титрлеу әдісі.

Градуирленген график әдісінде бірнеше (кемінде 5) стандартты ерітінділер дайындап, олардың оптикалық тығыздығын (A) өлшеп, A -пен концентрацияның (C) арасындағы байланысты көрсететін график тұрғызады (14.26-сурет).



14.26-сурет.
Градуирлеу графигі.

Анализдейтін ерітіндінің оптикалық тығыздығын (A_x) өлшеп, оның ордината осіндегі мәнін табады, содан соң абсцисса осінен оған сәйкес концентрацияны (C_x) анықтайды.

Дифференциалдық әдісте салыстырмалы ерітінді ретінде боялған ерітінді, яғни анықталатын заттың ерітіндісі алынады, яғни белгілі концентрациясы бар ерітінді алынады. Егер әдеттегі алынатын салыстырмалы ерітінділердің, яғни су немесе бос ерітіндінің $A_{салыст.ерім.} \rightarrow 0$ -ге ұмтылса, бұндай боялған ерітіндінің $A_{салыст.ерім.} \neq 0$. Бұндай боялған ерітіндінің орнына жай металл торды да алуға болады. Ол белгілі A – оптикалық тығыздығы бар ерітінді сияқты болады, яғни боялған ерітіндіні имитациялайды. Ондай торды салыстырмалы кюветаның орнына қояды. Әдетте A – ты өлшемес бұрын құрылғыны нөлге келтіреді. Сөйтіп, салыстырмалы (су) ерітіндінің $A = 0$ болатын, яғни жарық 100% өтетін жағдай орнайды. Ал дифференциалдық әдісте құрылғыны нөлге келтіру боялған ерітінді арқылы іске асырылады. Нөлге келтіру тәсіліне байланысты үш түрлі әдісті айтуға болады: 1) жоғары дәрежелі жұту әдісі; 2) төмен дәрежелі жұту әдісі; 3) шекті дәл әдіс. Алдымен, жоғары дәрежелі жұту әдісіне тоқталсақ. Салыстырмалы ерітіндінің концентрациясын C_o деп алады. C_x – анықталатын ерітіндінің концентрациясы. A_x – ерітіндінің салыстырмалы ерітіндімен салыстыра отырып, өлшенген оптикалық тығыздығы. Яғни,

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x - \varepsilon \cdot l \cdot C_o \quad (14.7)$$

$$\text{Осыдан } C_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l} + C_o = A_x \cdot F + C_o \quad (14.8)$$

Бұндағы F – факторын алдын ала есептеп алады. Ол үшін концентрациялары әртүрлі (C_1 -ден C_n -ге дейінгі) C_i ерітінділерді дайындайды. Содан соң әр ерітіндінің A -ын өлшейді. A_i – біріншімен салыстырып, сосын екіншісін 1-шімен, үшіншіні 2-шімен, төртіншіні 5-шімен, бесіншіні 6-шы ерітіндімен салыстырып барлық ерітінділердің оптикалық тығыздықтарын өлшейді. Алынған мәліметтерден мына теңдік бойынша F -ты есептейді: $F = \frac{C_i - C_o}{A_i}$.

Бұндағы C_o – бұл A -ны өлшегенде салыстырмалы ерітінді етіп алынған ерітіндінің концентрациясы. F – бұл молярлы жұту коэффициентіне кері, $l=1$ см болғандағы шама екенін (14.8) теңдіктен көруге болады. Белгісіз концентрацияны анықтау үшін белгілі бір эталонды ерітіндіні таңдап алу керек. Ол үшін есептеулер жүргізеді. Мысалы, оптикалық тығыздықтың мынадай $A=0,51; 0,48; 0,46; 0,41; 0,30$ мәндері алынса және ерітінді концентрациялары $C=0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0$ мг болса.

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^1 &= \frac{A_2}{\Delta C} = \frac{0,51}{0,5} = 1,02 & \varepsilon_5^1 &= \frac{0,41}{0,5} = 0,82 \\ \varepsilon_3^1 &= \frac{A_3}{\Delta C} = \frac{0,48}{0,5} = 0,96 & \varepsilon_6^1 &= \frac{0,30}{0,5} = 0,60 \\ \varepsilon_4^1 &= \frac{A_4}{\Delta C} = \frac{0,46}{0,5} = 0,92 \end{aligned}$$

$$\varepsilon_2 = C_i \cdot \varepsilon_2^1 = 0,5 \cdot 1,02 = 0,51$$

Бұндағы C_i – бұл екінші ерітіндінің концентрациясы емес, салыстырмалы ерітіндінің, яғни 1-ші ерітіндінің концентрациясы.

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_3^1 \cdot C_i = 0,96 \cdot 1,0 = 0,96$$

$$\varepsilon_4 = \varepsilon_4^1 \cdot C_i = 0,92 \cdot 1,5 = 1,35$$

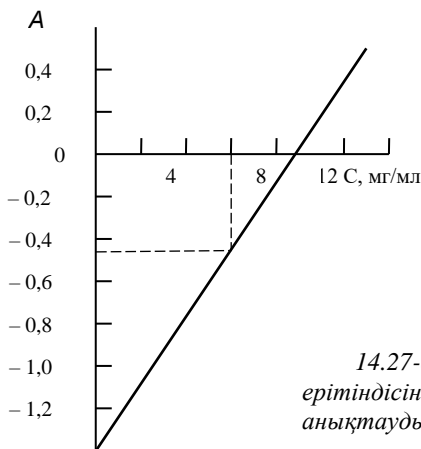
$$\varepsilon_5 = \varepsilon_5^1 \cdot C_i = 0,82 \cdot 2,0 = 1,64$$

$$\varepsilon_6 = \varepsilon_6^1 \cdot C_i = 0,60 \cdot 2,5 = 1,50$$

Енді «нөлдік» ерітінді (салыстырмалы ерітінді) ретінде $\varepsilon^1 \cdot C_{o,i}$ – мәні ең үлкен болатын ерітінді таңдап алынады.

Жоғарыдағы есептеулерден $\varepsilon^1 \cdot C_{o,i}$ ең үлкені таңдап алынады, ол 5-ші ерітінді $\varepsilon_5 = \varepsilon_5^1 \cdot C_i = 0,82 \cdot 2,0 = 1,64$.

Енді барлық ерітінділердің оптикалық тығыздықтарын 5-ші ерітіндімен салыстырып өлшеп шығады. Алынған мәліметтердің негізінде градуирленген график тұрғызады. Сөйтіп салыстырмалы ерітінді ретінде $\varepsilon \cdot C_0$ – мәні максимальды болатын ерітінді алынады. Бұндағы C_0 – салыстырмалы ерітінді (әр жағдайда салыстырмалы алынған ерітінді) концентрациясы. Оптикалық тығыздықты өлшеу барысында: 5-ші ерітіндімен салыстырғанда концентрациялары төмен болатын ерітінділерді салыстырмалы ерітінді құйылатын кюветаларға құяды, ал салыстырмалы ерітіндінің өзін жұмысшы ерітіндінің кюветасына құяды. Алынған оптикалық тығыздықтың мәнін теріс белгімен жазады (14.27-сурет).

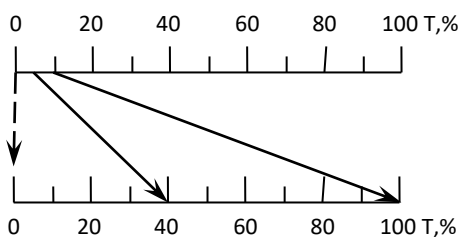


14.27-сурет. Перманганат ерітіндісін дифференциалдық әдіспен анықтаудың градуирленген графигі

Бұл әдіс бойынша құрылғының өлшеу шкаласы кеңейтіліп, созылады.

Айталық, өткізгіштік T , яғни 1-ші ерітіндінің жарықты жұт пайтын еріткішпен салыстырғандағы өткізгіштігі 10% тең болсын десек (14.28-сурет). Ал зерттелетін ерітіндінің өткізгіштігі 3% болса және бұнда прибордың нөлі шторы жабық болғанда дәлденсе. Енді еріткіштің орнына 1-ші ерітіндіні қойсақ, сөйтіп нөлді дәлдесек, саңылауды ашып қойып. Бұл кезде осы ерітіндінің өткізгіштігі 100% болады. Сөйтіп шкала 10 есе созылады және зерттелетін ерітіндінің өткізгіштігі енді 3% емес (он есе көп) 30%-ке қарай ығысады. Сөйтіп оны өлшеудің қатесі азаяды. Осылайша дифференциалдық әдіс өткізгіштікті (A) жоғары дәлдікпен өлшеуге мүмкіндік береді және бұл кезде жоғары концентрацияларды анықтауға мүмкін туады.

A – оптикалық тығыздықты 2-иықты ФЭК-те өлшейді. Бұл прибордың жұмыс істеу принципі компенсациялық әдіске негізделген. 2-ші бағыттан келген жарық шоқтары саңылау енін өзгерте отырып теңестіріледі. Екі фотоэлементке келіп түсетін жарық шоқтары бір-біріне қарама-қарсы бағытталған болады. Екі жарық шоғының интенсивтігі тең болғанда гальванометр нөлді көрсетеді. Тепе-теңдік бұзылса, гальванометр стрелкасы ауытқиды. Нөлге келтіру үшін жарық интенсивтігі саңылау енін өзгерту арқылы өзгертіледі.

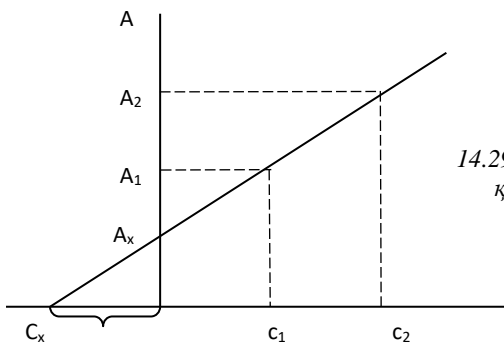


14.28-сурет. Жарық өткізуді өлшеудің дифференциалдық әдісіндегі құрылғы шкаласының созылуы.

Қоспалар әдісінде концентрацияны (C_x) белгісіз ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді (A_x). Содан соң бірдей жағдайда анықталатын ерітіндінің концентрациясы белгілі, яғни

C_1 болатын ерітіндісін қосып, A – оптикалық тығыздығын өлшейді. Сонда 2-ші ерітіндідегі анықталатын зат концентрациясы: $C_x + C_1$ болады (14.29-сурет). Бұл ерітіндінің оптикалық тығыздығы: A_1 . $A_1 = A_x + \epsilon l h C_1$. Осыдан

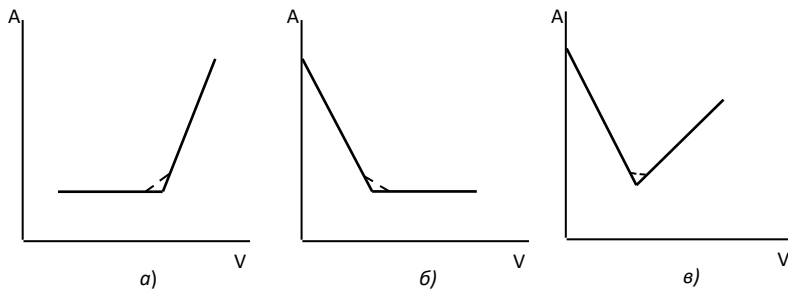
$$C_x = \frac{A_x}{A_1 - A_x} \cdot C_1.$$



14.29-сурет. Концентрацияны қоспа әдісімен анықтау.

Бұл әдістегі катенің шамасы қоспаны дұрыс таңдауға байланысты болады.

Спектрофотометрлік титрлеу әдісінде жарық шоғының жолына титрленетін ерітіндіні қояды да, біртіндеп титрантты қосып титрлейді. Титранттың әрбір порциясы қосылған сайын A -оптикалық тығыздықты өлшеп тұрады. Бұнда үш жағдайды байқауға болады (14.30-сурет): 1) титрленетін ерітінді жарықты жұтпайды, ал титрант жарықты жұтады (*а*); 2) титрленетін ерітінді жарықты жұтады, ал титрант жұтпайды (*б*); 3) титрленетін ерітінді де, титрант та жарықты жұтады (*в*).



14.30-сурет. Спектрофотометрлік титрлеу қисықтарының түрлері

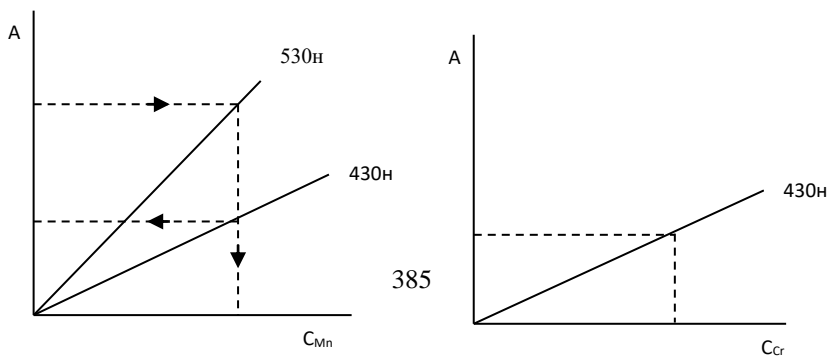
Титрлеудің соңғы нүктесін екі түзуді экстраполяциялау арқылы табады. Титрлеуге жұмсалған ерітіндінің мөлшерін табу үшін түзету енгізеді. Ол үшін A -тың мәнін $(V_0 + V)/V_0$ - мәніне көбейтеді. V_0 титрленетін заттың бастапқы көлемі; V - жұмсалған титранттың көлемі.

Заттар қоспасының анализі.

Практика жүзінде ерітіндідегі екі немесе одан да көп компоненттерді анықтау қажет болады. Кейде компоненттерді алдын-ала бөліп алмайынша оларды бірге жүргенде анықтау мүмкін болмайды. Егер компоненттердің спектрлері бір-біріне қабаттасатын болса, онда аддитивтілік заңына сүйеніп анықтауға болады.

Хром мен марганецті бірге жүргенде анықтау аддитивтілік заңына және ерітіндідегі перманганат пен бихромат-иондарының жұту спектрлерінің айырмашылығына негізделген. Перманганат хромат жұтпайтын ұзындығы 550 нм жарық толқынын жұтады. Бихроматтың максималды жұтатын жарық толқыны 430 нм. Перманганатта осы толқын ұзындығында жарықты жұтады. Сондықтан хромды анықтауға марганец кедергі жасайды.

Әртүрлі жарықсүзгілерін пайдаланып, бірге жүрген хром мен марганецті анықтауға болады. Ол үшін 550 нм жарық толқынының ұзындығын өткізетін жасыл жарықсүзгісін және 430 нм жарық толқынының ұзындығын өткізетін көк жарықсүзгіні қолданады. Алғашқыда марганецтің 550 нм және 430 нм толқын ұзындығындағы оптикалық тығыздығын өлшеп, калибрлі графигін түзеді (14.31-сурет). Содан кейін 430 нм-дегі хромның калибрлі қисығын алады.



Құрамында хромат пен перманганат ионы бар анықтайтын ерітіндінің оптикалық тығыздығын жасыл (550 нм) және көк (430 нм) жарықсүзгісін қолданып өлшейді. Калибрлі графиктен 550 нм-дегі оптикалық тығыздықтың мәнінен марганецтің мөлшерін тікелей анықтайды. Марганецтің 430 нм-дегі калибрлі графигінен анықталған мөлшеріне сәйкес оптикалық тығыздығын табады.

Хромның оптикалық тығыздығын табу үшін 430 нм-дегі жалпы оптикалық тығыздықтан осы толқын ұзындығындағы марганецтің оптикалық тығыздығын алып тастайды.

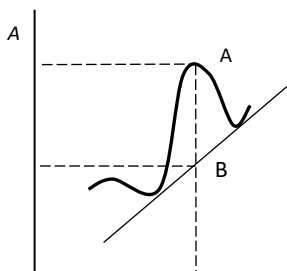
$$A_{\text{жалпы}}^{430} = A_{\text{хром}}^{430} + A_{\text{марганец}}^{430}$$

$$A_{\text{хром}}^{430} = A_{\text{жалпы}}^{430} - A_{\text{марганец}}^{430}$$

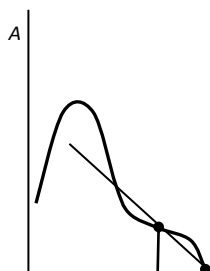
Хромның калибрлі графигін қолданып оның мөлшерін табады.

Көпкомпонентті жүйедегі 1 компонентті ғана анықтау қажет болса, одан басқаларын фон деп атайды. Анықталатын компоненттің концентрациясы аз да болуы мүмкін не көп те болуы мүмкін. Мысалы құрыштың құрамындағы никельді анықтау кезінде Fe – негіз деп аталады. Көптеген әдістерде кедергі жасайтын компоненттерді немесе анықталатын компонентті алдын ала бөліп алады. Ал кейбір жағдайда оларды бір-бірінен бөлмей-ақ та анықтай береді. Мысалы, базисті сызық әдісін, Аллен әдісін және т.б. қолданып анықтау кезінде.

Базисті сызық әдісінде қиындыларды табады (14.32-сурет). АВ- қиындысы – анықталатын компоненттің оптикалық тығыздығын, ал ВС- қиындысы – фонның оптикалық тығыздығын көрсетеді. Анықталатын компоненттің концентрациясын Бугер-Ламберт-Бер заңына сәйкес: $C = \frac{AB}{\varepsilon \cdot l}$ теңдігі арқылы анықтайды.



386



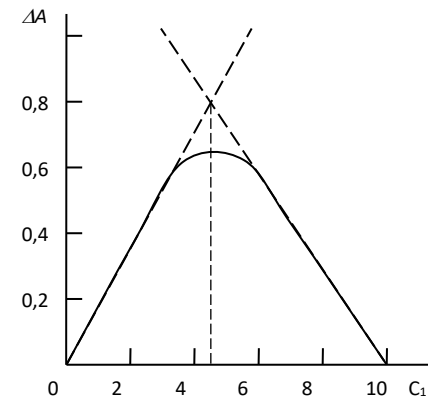
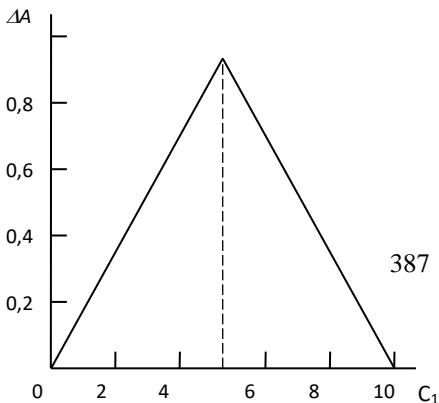
14.32-сурет. Базисті сызық (а) және Аллен (б) әдістері

Аллен әдісі: анықталатын ерітіндінің оптикалық тығыздығын үш түрлі толқын ұзындығында λ_1 ; λ_2 ; λ_3 өлшейді (14.32-сурет). λ_1 мен λ_2 және λ_3 бір-бірінен бірдей қашықтықта болады. Анықталатын зат концентрациясын:

$$C = \frac{2A_{\lambda_2} - A_{\lambda_1} - A_{\lambda_3}}{(2\varepsilon_{\lambda_2} - \varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda_3})} \text{ теңдігі арқылы табады}$$

Комплекстің құрамын анықтау

Комплекстің құрамын өте кең тараған изомолярлы сериялар әдісімен анықтайды (14.33-сурет). Ол үшін изомолярлы ерітінділер сериясын дайындайды. Бұнда орталық ион мен лигандтың концентрациясы әртүрлі болатын ерітінділер сериясын дайындайды. Ескеретін бір нәрсе, бұнда орталық ион мен лигандтың қосынды концентрациясы барлық ерітіндіде бірдей болады. Белгілі толқын ұзындығында ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді. Содан соң төмендегідей график тұрғызады.



14.33-сурет. Комплекстің құрамын изомольярлы сериялар әдісімен анықтау. Компоненттер қатынасы: а) 1:1; б) 1:2

Компоненттердің массалық үлесінің комплекстегі стехиометриялық қатынасқа сәйкес мәндерінде максимум пайда болды. Оң және сол жақ қанаттарына түзу жанама жүргізіп, яғни экстраполяциялап екі түзудің қиылысқан нүктесін табады. Осы нүктедегі орталық ион мен лигандтың мольдік үлестерінің қатынасы комплекстің құрамын көрсетеді. Комплекс тұрақсыз болған сайын, оның максимумы ұшқыр болмайды. Бұл әдісте компоненттер қатынасы: 1:1; 1:2; 2:1 қатынасындай болғанда жақсы нәтиже береді.

14.2.10 Люминесценция

Люминесценция дегеніміз – атомдардың, молекулалардың жарық шығаруы болып табылады. Бұл құбылыс осы бөлшектердің қозған күйден қалыпты жағдайға қайта оралуы нәтижесінде, яғни электрондық ауысу нәтижесінде пайда болады.

Заттардың жарық шығаруы яғни люминесценттенуі олардың газ күйінде де, қатты және сұйық күйінде де байқалады.

Люминесценция құбылысы өте алуан түрлі.

1) Қоздыру тәсіліне байланысты люминесценцияны катодолюминесценция, хемилюменесценция, рентгено-люминесценция, триболоменесценция, термолюминесценция, фотолюминесценция деп бөледі.

а) катодолюминесценция – электрондар шоғымен атқылау нәтижесінде пайда болады;

б) хемилюминесценция – химиялық реакциялар жүру кезінде бөлінетін энергияның әсерінен пайда болады;

в) рентгенолюминесценция – рентген сәулелері әсерінен пайда болады;

г) триболюминесценция – кристалдарды бөлу, ұнтақтау, үгу, ысқылау нәтижесінде пайда болады;

д) термолюминесценция – температураны арттырып қоздыру әсерінен пайда болады;

ж) фотолюминесценция – УК немесе көрінетін сәулелердің әсерінен пайда болады.

Химиялық анализде көбінесе фотолюминесценция қолданылады.

2) Сәулеленуінің ұзақтығына байланысты люминесценция құбылысы флуоресценция және фосфоренция деп екіге бөлінеді.

а) флуоресценция кезінде қоздыру тоқталса, жарық шығару да тоқталады;

б) фосфоресценция кезінде қоздыру тоқталса да, жарық шығару тоқталмайды. Аналитикалық анықтауларда флуоресценция жиі қолданылады.

Люминесценция қоздыру тәсіліне тәуелсіз қашанда үш негізгі стадиядан тұрады:

1) затты қозған күйге көшіретін энергия жұту;

2) жұтылған энергияның заттың ішінде өзгеріске түсуі;

3) артық энергияның сәулеленуі (шығарылуы) және заттың қалыпты жағдайға қайта оралуы.

Флуоресценция – көзге көрінетін сәулеленуі болмайтын құбылыс, ұзақтығы 10^{-8} – 10^{-9} секунд.

Флуоресценция – көзге көрінетін сәулеленуі бар құбылыс. Ұзақтығы бірнеше сағатқа созылады, көбінесе қатты заттарға тән.

Люминесцентті анализ өсімдік және жануартекті тағам заттарын зерттеуде қолданылады. Люминесцентті анализ сапалық және сандық деп бөлінеді.

Капустаның, бұршақ тұқымдастарының, қиярдың шірі бастауын алғашқы стадияда флуоресценция қанықтығына байланысты байқауға болады. Осы люминесцентті анализ

арқылы картоптың сапасын, астықтың (ұнның) сортын да анықтауға болады. Қоқыс көп болса жарықтың қанықтығы жоғары болады. Белокты анықтауда да люминесцентті анализ жиі қолданылады. Өйткені, белоктың құрамындағы ароматты аминқышқылдарының люминесценттену қабілеті жоғары болады. Люминесценция құбылысы күнделікті өмірде де жиі байқалады. Мысалы, микроорганизмдердің кейбір түрлері, насекомдардың, кейбір терең су балықтарының люминесценттену қабілеті болады. Наркотиктер, дәрі-дәрмектер, бензин, полициклді ароматты көмірсутектер күн сәулесі әсерінен люминесценттенеді. Кейбір минералды рудалар (уранды рудалар) жарық шығарады. Мысал ретінде теледидардың жарық шығаруын айтуға болады.

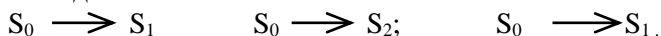
Люминесценция қанықтығына әсер ететін процестерді люминесценцияны сөндіру құбылысы деп атайды. Зат концентрациясының 10^{-3} – 10^{-4} моль/л аралығында ғана люминесценция қанықтығы жоғары болады, бұны люминесценцияны концентрациялық сөндіру деп атайды. Температура жоғарласа да люминесценция қанықтығы төмендейді. Органың әсеріне байланысты да люминесценция қанықтығы өзгереді, мысалы элементарлы J_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} қоспа люминесценция сөнеді. Бұларды сөндіргіштер деп атайды.

Фосфоренция құбылысын молекуланың синглетті және триплетті жағдайларын есімізге түсіріп, сол арқылы түсіндіруге болады.

Молекуланың мейлінше тұрақтырақ жағдайы синглетті жағдай болып табылады.

Синглетті жағдайда бір орбитадағы электрондардың және суммарлы спин саны 0-ге тең және антипараллельді болады.

Электронның синглетті өзгертпей ауысуы синглет-синглетті деп аталады. Мысалы:



Алғашқы 2-уі жарықты сіңіру нәтижесінде жүзеге асады. Ал үшіншісі флуоресценция кезінде жүзеге асады. Триплетті жағдайда, мыс: T_1 немесе T_2 қозған \bar{e} – ның спиндері параллельді болады және суммарлы спин 1-ге тең болады.

Синглетті жағдайдан триплетті жағдайға, яғни $S_1 \Rightarrow T_1$ ауысуы көп таралмаған ауысуға жатады. Бұндай ауысулар тек күрделі атомдардың қатысында ғана мүмкін болады. Мысалы, галогендер қатысында және мұндай ауысуларды интеркомбинациялық конверсия деп атайды. Триплетті жағдайдың T_1 ұзақтығы $10^{-3} - 10^{-2}$ секундқа тең. Триплетті жағдайдағы молекула өзінің энергиясын жылу күйінде оңай бөліп шығарып, жояды. Мұндай дезактивациялану триплетті молекуланың жұптастаған \bar{e} – дары бар молекуламен соқтығысуынан болуы мүмкін. Мысалы: O_2 – молекуласы. Сондықтан фосфоренцияға қарағанда флуоресценция жиі байқалады. Органикалық қосылыстар мұздатып, қатырылған күйінде интенсивті түрде фосфоресценттенеді.

Люминесценция сипаттамасы және заңдылықтары

Молекула жұтқан энергияның бәрі бірдей люминесцирленбейді, оның бір бөлігі жұтылады $h\nu_{ads}$, ал бір бөлігі люминесцирленеді $h\nu_{lum}$: $h\nu_{ads} > h\nu_{lum}$

Люминесценцияның энергетикалық φ_E және кванттық φ_{lum} сипаттамалары болады:

$$\varphi_E = E_{lum} / E_{ads}.$$

$$\varphi_E = E_{lum} / N_{ads}.$$

Бұндағы E_{lum} және E_{ads} – шығарылатын және жұтылатын энергия.

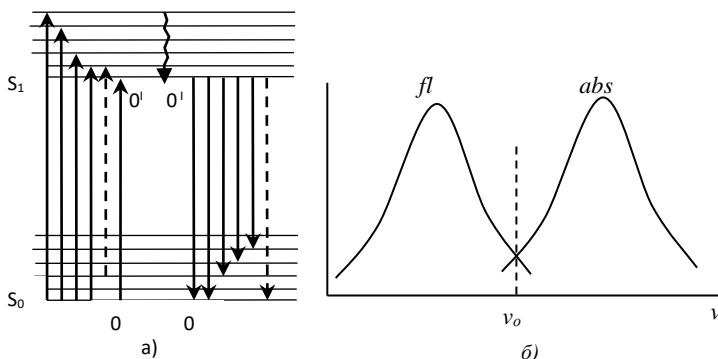
N_{lum} және N_{ads} – шығарылатын және жұтылатын кванттар. Энергетикалық және кванттық сипаттамалары бір-бірімен байланысты. Люминесценция қанықтығы мен толқын ұзындығы (сәулелену жиілігі) арасындағы байланысты люминесценция спектрі деп атайды. Спектрдің түрі қоздыру көзінің толқын ұзындығына тәуелді емес.

Бұл сәулелену спектрінің тұрақтылық заңы болады.

Стокс-Ломмель заңы: энергияның бір бөлігі жұтылатындықтан шығарылатын кванттық энергиясы азырақ болады, олай болса оның толық ұзындығының мәні жұтылған кванткімен салыстырғанда жоғары болады.

Стокс – Ломмель заңы бойынша флуоресценция спектрі және оның максимумы жұтылу спектріне қарағанда толқын ұзындығының үлкен мәніне қарай ығысқан.

Энергетикалық ауысу. *fl* және *abs* спектрлерінің максимумдарындағы толқын ұзындықтарының айырымы стокс ығысуы деп аталады. Кейде стокс заңынан ауытқу байқалады, оны “антистокс ауданы” деп атайды. Өйткені, молекула қалыпты жағдайдың тек ең төменгісінде ғана емес, оның әртүрлі деңгейшесінде болуы мүмкін.

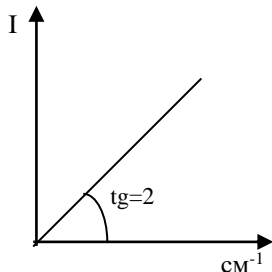


ν_0 – екі спектрдің қиылысу нүктесі бұл $\bar{\epsilon}$ -ның қозу мен кванттың шығарылуына сәйкес нүкте.

Левшиннің симметрия ережесі. Бұл ереже бойынша жұту және флуоресценция спектрлері бір-біріне дәл симметриялы болады.

Бұл ереже барлық заттарға бірдей әділетті емес. Ереже орындалу үшін: $\nu_{abs} + \nu_{fl} = 2\nu_0$, яғни: $\nu_{abs} + \nu_{fl} = 2(\nu_{abs} - \nu_0)$.

$\nu_{abs} - \nu_l = \Delta\nu$ мен ν_{abs} – арасындағы байланыс түзу сызықты болуы керек және көлбеу бұрыштың $\text{tg}=2$ керек.



Бұл ережеге сүйене отырып, тек бір ғана спектр белгілі болғанда екіншісін тұрғызу мүмкіншілігі бар. Сәуле тордың кертіштеріне түсіп шағылады. Нәтижесінде жарық әртүрлі толқын ұзындығына ыдырайды.

Фотография – фотохимиялық реакцияға негізделген. Бұнда фотон әсерінен өз тұзынан металл күміс бөлінеді. Күміс тұзы ретінде әдетте оның хлоридін алады. Оны шыны пластинкаға орналастырады. Сызықтардың қараюы фотопластинкаға түсетін сәуленің қанықтығына пропорционалды болады. Фотографияны эмиссионды әдістерде қолданады.

Нефелометрия және турбидиметрия.

Бұлар суспензия, эмульсия сияқты, әртүрлі лай ортаны зерттеуге негізделген. Бұндай ортадан өткен жарық қанықтығы оның шашырауына байланысты төмендейді. Нефелометрия – әдісінде (концентрацияны анықтау) әртүрлі дисперсті бөлшектердің шашыратқан жарығын өлшеуге негізделген. Ал турбидиметрия – осындай ортадан өткен жарықтың қанықтығын өлшеуге негізделген.

Флуориметрия. Флуориметрия – физика-химиялық анализдің бір түрі. Флуориметрия люминесценция құбылысына негізделген. Жарық энергиясының белгілі мөлшерін жұтқан молекула өзінің қалыпты энергетикалық жағдайынан жоғары (қозған) энергетикалық жағдайға ауысады.

Люминесценттенетін заттың қозған күйде болуының ұзақтығы әртүрлі, кейде бірнеше сағат, кейде тіпті бірнеше тәулікке де созылады.

Әр температураға молекуланың белгілі энергетикалық жағдайы сәйкес келеді, осы жағдайға сәйкес сәулелену температуралық сәулелену деп аталады. Бұл кезде дене қоршаған ортамен жылулық тепе-теңдікте болады және сәулеленуге кеткен энергияны қоршаған ортадан алып толықтырып отырады. Қалыпты бөлме температурасында дене жарық шығармайды және тек көрінбейтін ұзын толқынды ИҚ сәулелерді шығарады, температураның өсуіне байланысты оларға қызыл, содан соң қызғылт, сары және т.б. қосылады, соның нәтижесінде шығарылатын жарықтың түсі өзгереді.

Вавиловтың ұсынуы бойынша люминесценция құбылысы 3 топқа бөлінеді:

- 1) өз бетімен (спонтанды) болатын люминесценция;

2) амалсыз жүзеге асатын (өз бетімен емес) люминесценция;

3) рекомбинациялық жарықтану.

Абсорбциялық өлшеулер мен флуориметриялық өлшеулер арасындағы принципиальды айырмашылық мынада: колориметрлік анализ оптикалық тығыздықтың концентрацияға тәуелділігіне негізделген. Оптикалық тығыздық жарық көзінің күйіне тәуелді емес. Өте төмен концентрацияларда белгілі бір ауытқу болады, өйткені $A = 0,02$ кіші болса қате көбейеді.

Флуориметриялық анықтаулар ерітінді шығаратын жарықтың ашықтығы, күштілігі мен ерітіндідегі флуоресценттенетін зат мөлшері арасындағы байланысты көрсетеді. Ал ерітінді шығаратын жарықтың ашықтығы қоздырғыш шоқтың күшіне байланысты. Сондықтан, жарық шығарғыштық күшін арттыру арқылы флуориметриялық анықтаулардың сезімталдығын арттыруға болады.

Флуориметриялық анализде зерттелетін ерітінді фотометриялық анализдегідей дайындалады. Дайындалған ерітіндіні жарық шоғымен қоздырады, пайда болған сәулеленуді көзбен немесе арнайы флуориметрлік аппаратпен өлшейді.

Флуоресценцияның негізгі заңдылықтары.

Флуоресценция құбылысы мынадай негізгі заңдылықтарға бағынады:

1) флуоресценция спектрі қоздырғыш жарық шоғының толқын ұзындығына тәуелсіз болады (бұны сәулелену спектрінің тұрақтылық “заңы” дейді);

2) сәулелену спектрі және оның максимумы қашанда жұту спектрі және оның максимумымен салыстырғанда ығысқан болады.

Ерітінділердің флуоресценциясына әсер ететін факторлар

Флуоресценцияға әсер ететін факторларға мыналар жатады:

1) Орта қышқылдығы. Органикалық молекуланың иондануы нәтижесінде олардың негізгі және қозған күйлеріндегі электрондық деңгейлері өзгереді. Ал иондану дәрежесі ортаның рН – на байланысты болады.

2) Еріткіштің табиғаты. Еріген зат пен еріткіш молекулалары бір-бірімен әрекеттеседі, соның нәтижесінде флуоресценция ашықтығы өзгеруі мүмкін.

3) Флуориметрленетін заттың концентрациясы. Ерітінді сәулеленуінің ашықтығы мен ондағы флуориметрленетін зат мөлшері арасындағы байланыс табалдырықтық концентрация аралығында байқалады. Одан асқанда сәулелену ашықтығы алдымен төмендеп, сосын мүлдем тоқтайды да, концентрация одан әрі өссе флуоресценция ашықтығы төмендей бастайды. Жалпы жағдайда бұл құбылыс бірнеше эффектілердің жиынтығынан тұрады: экрандау, реабсорбция және концентрациялық тұншықтыру, сөндіру. Экрандауда – ерітінді түгел, біркелкі жарықталуы керек. Реабсорбция – бұл өзіндік жұтылу. Флуоресценция сәулесін ерітінді екінші рет жұтуы мүмкін оны реабсорбция деп атайды. Жұту спектрі мен сәулелену спектрлерінің бірімен бірінің қабаттасуы неғұрлым толық болса, соғұрлым реабсорбция күштірек болады.

Негізгі себеп – молекулалардың арақашықтығының азаюы, соның нәтижесінде молекула аралық әрекеттесудің күшеюі.

4) Бөгде қосылыстардың болуы флуоресценцияны сөндіреді.

5) Температура жоғарлаған сайын флуоресценция өшеді.

6) Көп уақыт бойы зерттелетін ерітіндіні ультракулгін сәулемен сынапты-кварц лампалары арқылы қоздырып келеді.

Флуоресценцияның қоздырғыш көзі ретінде арнайы флуоресцентті лампалар, сонымен қатар Hg – лампалары және ксенонды, доғалы лампалар қолданылады. Жұту спектрлерінің әртүрлі облыста орналасуына байланысты әртүрлі қоздырғыш көзін таңдау қажет.

14.3 Электрохимиялық әдістердің жалпы сипаттамасы, оларды жіктеу тәсілдері

Электрохимиялық анализ әдістері химия, биология, медицина саласына және қоршаған орта объектілерін зерттеу мен олардың мониторингінде көптен бері және өте тиімді қолданылуда. Бұл электрохимиялық әдістердің жоғары сезімталдығы мен таңдамалығына, оларды жеңіл

автоматтандыру және анализ нәтижесін белгілі арақашықтықтан тіркеу мүмкіндігінің болуына тікелей байланысты. Электрохимиялық әдістердің басқалардан ерекшелігі, олардың ішінде эталонсыз (кулометрия) және көп элементтілері (вольтамперометрия) де бар. Электрохимиялық әдістерге универсалдылық тән, оларды әртүрлі табиғи және техникалық объектілердегі бейорганикалық және органикалық заттарды анықтауда көп жағдайда еш қиындықсыз жүзеге асыруға болады және алдын-ала сынама дайындаудың да қажеттігі болмайды. Электрохимиялық анализ әдістері электрод бетінде немесе электрод аралық қабатта жүретін процестерді қолдануға және оларды зерттеуге негізделген. Анықталатын компоненттің концентрациясына тәуелді болатын және тікелей өлшеуге болатын электрлік параметр (потенциал, ток күші, кернеу және т.б.) аналитикалық сигнал бола алады. Электрохимиялық әдістерді тура және жанама деп бөлуге болады. Тура әдістерде ток күшінің (потенциалдың және т.б.) анықталатын компонент концентрациясына тәуелділігін қолданады. Жанама әдістерде ток күшін (потенциалды және т.б.) анықталатын компонентті қолайлы титрантпен титрлеу кезіндегі соңғы нүктені табу үшін өлшейді, яғни бұнда өлшенетін параметрдің титранттың көлеміне тәуелділігін қолданады.

Электрохимиялық анықтаулардың кез-келгені үшін электрохимиялық тізбек немесе электрохимиялық ұяшық қажет, оның негізін анықталатын ерітінді құрайды.

Сонымен, электрохимиялық әдістер – анықталатын заттардың электрохимиялық қасиеттерін анықтауға негізделген әдіс, яғни, электрохимия электр тогының әсерінен жүретін реакцияларды зерттейтін ғылым саласы. Бұндай реакцияларды электрохимиялық реакциялар деп атайды. Электрохимиялық реакциялардың жүруі нәтижесінде химиялық энергия электр энергиясына, немесе керісінше электр энергиясы химиялық энергияға ауысады.

Электрохимиялық әдістерге: потенциометрия, вольтамперометрия (полярография), кондуктометрия, кулометрия және электрогравиметрия әдістері жатады.

14.1-кесте

**Электрохимиялық әдістерді өлшенетін параметрлеріне
байланысты классификациялау**

Өлшенетін параметр	Өлшеу жағдайлары	Әдістің аталуы
Потенциал E, B	$I=0$	Потенциометрия
Ток I мкА, мА	$I=f(E_{\text{налож}})$	Вольтамперометрия
Электр мөлшері $Q, Кл$	$I=const$ немесе $E=const$	Кулонометрия
Меншікті электр өткізгіштігі $\kappa, См.см^{-1}$	$I\sim, 1000Гц$	Кондуктометрия
Масса $m, г$	$I=const$ немесе $E=const$	Электрогравиметрия

Химиялық энергияның электр энергиясына ауысуы тек қана электрохимиялық жүйеде жүзеге асады.

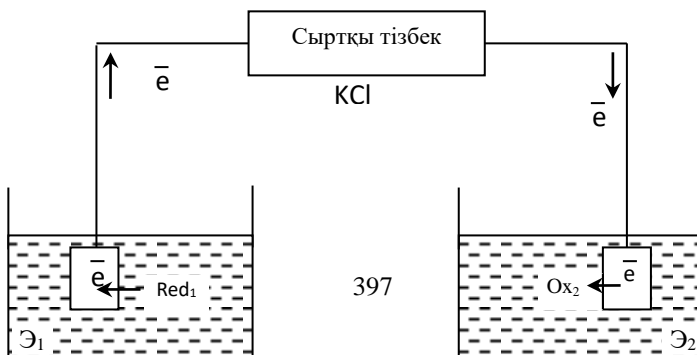
Электрохимиялық жүйенің мынадай құрамдас бөлшектері болады:

1) электролит – бойынан электр тогын өткізетін ерітінді.

2) электродтар – электролит ерітіндісіне батырылған электрон өткізгіштік қабілеті бар металл пластинка. Электродтар арқылы электр энергиясы тасымалданады және тек электродтарда ғана электрохимиялық реакциялар жүзеге асады. Сондықтан олар электрохимиялық жүйенің ең маңызды құрамдас бөлшегі деп есептеледі.

3) металдық өткізгіш, ол электродтарды бір-бірімен жалғастырып, ток өтуін қамтамасыз етеді. Оны сыртқы тізбек депте атайды.

Сонымен, кез келген электрохимиялық құрылғы кем дегенде 2 электродтан тұрады және бұл электродтар, электролит ерітіндісіне батырылып, бір-бірімен металдық өткізгішпен жалғастырылады (14.34-сурет).



14.34-сурет. Электрохимиялық ұяшық.

Химиялық реакциялардың жүруі нәтижесінде пайда болған химиялық энергияны электр энергиясына айналдыратын электрохимиялық жүйені химиялық ток көзі (ХТК) немесе гальваникалық элемент (ГЭ) деп атайды. Ал, сырттан берілген электр энергиясының әсерінен химиялық өзгерістер жүзеге асатын электрохимиялық жүйені электролизер немесе электролиттік ұяшық (ыдыс) деп атайды. Сызбанұсқа түрінде мынадай болады:

ГЭ

Химиялық реакция → электр энергиясы

Электролизер

Электр энергиясы → химиялық реакция

Екеуі біріктірілген сызбанұсқаны жалпы түрде былай көрсетуге болады:

ГЭ

Химиялық энергия ↔ электр энергиясы

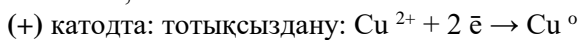
Электролизер

Яғни, ГЭ пен электролиздердің бір-бірінен принциптері бойынша айырмашылығы болады, олар: 1) ГЭ – бұл электр тогының көзі, ал электролизер – электр тогын қолданушы; 2) ГЭ-те химиялық энергия электр энергиясына айналады. Ал, электролизерде керісінше электр энергиясы химиялық энергияға айналады; 3) ГЭ-те электрохимиялық тотығу және тотықсыздану процестері өздігінен жүреді. Ал, электролизерде электрохимиялық тотығу және тотықсыздану процестері тек қана сырттан берілетін электр тогының әсерінен ғана жүреді. Яғни, олар өздігінен жүрмейді; 4) ГЭ-те теріс зарядталған электрод – анод, оң зарядталған электрод – катод. Ал, электролизерде, керісінше, теріс зарядталған – катод, оң зарядталған – анод (14.35-сурет).

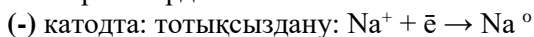
Жалпы «теріс немесе «оң зарядталған деген ұғымдар әрқашан ток көзінің полюсіне байланысты айтылады.

ГЭ-те де, электролизерде де теріс зарядталған электродта \bar{e} -ның артық мөлшері пайда болады, ал оң зарядталған электродта $-\bar{e}$ жетіспейді. Катод және анод деген ұғымдар \bar{e} -ның электрод арқылы өту бағытына байланысты болады. Катод – бұл ГЭ-ке немесе электролизерге электрон тасымалданатын электрод және бұнда \bar{e} – артық мөлшерде болғандықтан реакцияласатын заттардың тотықсыздануы жүзеге асады. Анод – бұл ГЭ-тен немесе электролизерден электронды кері тасымалдайтын электрод, бұнда \bar{e} -ның жетіспеуіне байланысты реакцияласатын заттардың тотығуы жүзеге асады.

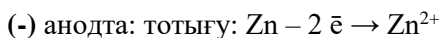
Сонымен, ГЭ – те:



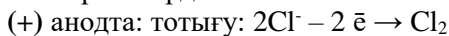
Электролизерде:



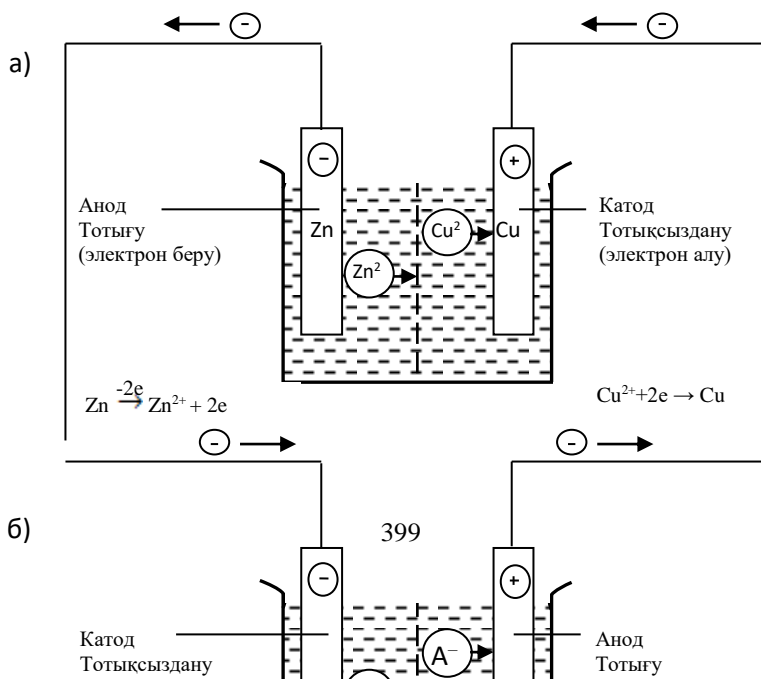
ГЭ – те:



Электролизерде:



Яғни, ГЭ-пен электролизердің принципіальды айырмашылығы оларда жүретін процестердің бағыттарының қарама-қарсылығында екенін байқауға болады.



14.35-сурет. а) гальваникалық элементтің және б) электролизердің жұмыс істеу принциптерін салыстырмалы түрде көрсететін сызбанұсқа.

Бірінші реттік өткізгіш, яғни металл арқылы электр тогы өткенде олар өзгеріссіз қалады. Ал, егер электр тогы электролит ерітінділері (яғни 2-реттік өткізгіштер) арқылы өтсе, электродтарда бір заттардың екінші біреулеріне айналатын процестер жүреді. Нәтижесінде электролит ыдырайды, бұндай процестер электролиз деп аталады.

Сонымен, электролиз дегеніміз – химиялық қосылыстың электр тогы әсерінен ыдырауы, нәтижесінде иондар разрядталады, яғни электролиз 2-параллельді жартылай процестер: анодты тотығу және катодты тотықсызданудан тұрады.

Электролиттердің сулы ерітінділерінің электролизіндегі жартылай процестерге тек электролит қана емес суда қатысады. Судың электролиттік ыдырауы кезінде катодта – сутегі (H_2), ал анодта – оттегі (O_2) бөлінеді.

Сонда: катодта сутектің тотықсыздануы: $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$. Ал, анодта оттектің тотығуы жүзеге асады: $4OH^- - 4e \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O$

Біріктіріп жазсақ: $2H^+ + 4OH^- \rightleftharpoons H_2 + O_2 + 2H_2O$

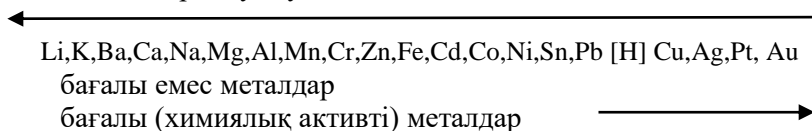
Дәлірек жазсақ: $4H_3O^+ + 4OH^- \rightleftharpoons 2H_2 + O_2 + 6H_2O$

Су мен электролиттің аттас иондары бір-бірімен бәсекелеседі және катодта қандай катион, ал анодта қандай

анион разрядталатындығы олардың разрядталу кернеуінің мәніне байланысты болады, яғни кернеуі төмен иондар оңай разрядталады. Сызбанұсқада көрсетілгеніндей металдардың катиондарға ауысуы оңнан солға қарай артады.

Металдардың электрохимиялық кернеу қатары

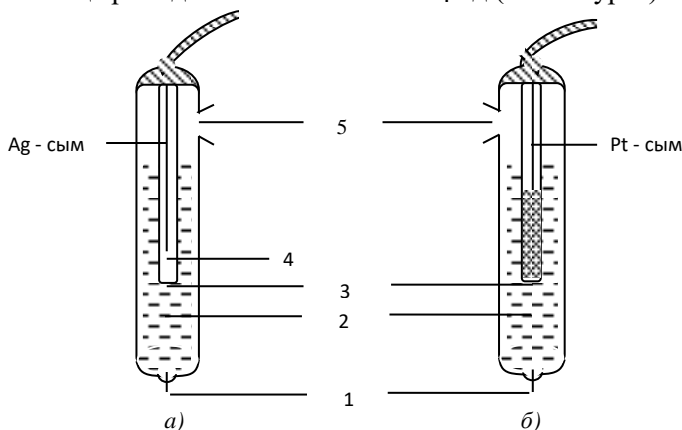
Катиондарға ауысу тенденциясы



Осы қатардың көмегімен әртүрлі электролиттердің электролизінің өнімдерін анықтауға болады. Анод материалының табиғатына байланысты, электролиз кезінде анодта әртүрлі процестер жүреді. Анодты дайындау үшін инертті металдар да қолданылады. Мысалы: көбіне Pt (платина), сирегірек Ir (иридий), одан да сирек Ta (тантал). Нағыз инертті электрод ретінде графитті электродтарды айтуға болады. Олар электрохимиялық технологияда кең қолданылады.

Көптеген технологиялық әдістер электрохимиялық процестерді еритін анодтың тікелей қатысуымен жүргізуге негізделген. Бұндай электролиздер: еритін анодты электролиз деп аталады. Еритін анод ретінде: Cu, Ni, Cd, Al және т.б. металдар қолданылады. Бұндай электролизде анод ериді, яғни тотығады және түзілген металл катиондары катодқа қарай қозғалып, катод бетінде тотықсызданып, бос металға айналады. Сөйтіп, еритін анодтың металы катод бетіне жабысады, яғни тұнады. Бұндай электролиздің техникалық мәні зор және металдарды тазалауда, яғни электрорафинирлеуде қолданылады. Сонымен қатар, бұндай электролиз кезінде ерітіндінің концентрациясын тұрақты етіп ұстау мүмкіндігі бар, яғни ерітінді кедейленуі болмайды және бұндай электролизде инертті анод қолданатын электролизбен салыстырғанда анодта газ түріндегі оттегі бөлінбейді. Еритін анодтар гальванотехникада кең түрде қолданылады.

Потенциометриялық әдісте салыстырмалы электрод ретінде хлорлы күміс электродын да қолданады. Хлорлы күміс электроды – бұл күміс сымын электролиз әдісімен алынған хлорлы күміс тұнбасының жұқа қабатымен жауып, тұз қышқылының ерітіндісіне салынған электрод (14.36-сурет).



14.36-сурет. Қосарланған тұзды көпіршелері бар хлорлы күміс (а) және каломельді салыстырмалы электродтар (б): 1 – талданатын ерітіндімен байланысты қамтамасыз ететін асбест талшығы; 2 – KCl (қаныққан) сыртқы ерітіндісі; 3 – байланысқа арналған кішкентай саңылау; 4 – KCl (қаныққан) ішкі ерітіндісі, $AgCl$ (қатты); 5 – KCl ерітіндісін енгізуге арналған саңылау; 6 – Hg_2Cl_2 , Hg және KCl (қаныққан) қоспаларынан тұратын паста.

Потенциометриялық титрлеуде индикатор ролін индикаторлық электродтың потенциалы атқарады, сондықтан бұл әдісте 2-ші электрод қажет.

1) Индикаторлы электрод – бұл электродтың потенциалы анықтайтын компоненттің концентрациясына тәуелді.

2) Салыстырмалы электрод – бұл ерітіндідегі иондарға индифферентті, потенциалы тұрақты электрод.

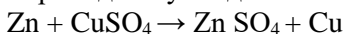
Потенциометрияда қолданылатын индикаторлы электродтың материалы ерітіндідегі концентрациясын анықтайтын ионның табиғатына байланысты таңдау алынады. Мыс: аргентометрия әдісімен галогендерді титрлегенде индикаторлы электрод ретінде Ag пластинкасы қолданылады; қышқыл-

негіздік титрлеуде – H_2 -ті, хингидрон немесе шыны электродтары қолданылады.

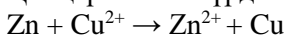
Тотығу-тотықсыздану әдісінде қолданылатын индикаторлы электрод – реакцияға қатысатын компоненттерге инертті және жақсы электрөткізгіштігі болуы керек – ол Pt – электроды.

14.3.1 Электролиз. Электродтық потенциал, оған әсер ететін факторлар

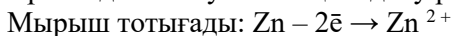
Кез-келген металдың химиялық сипаттамасы ретінде оның қаншалықты оңай тотығуын айтуға болады. Оңай тотығатын металдарды бағалы емес, ал, қиын тотығатын металдарды бағалы металдар деп атайды. Металдарды олардың тотығу қабілеттерінің кемуіне қарай орналастырсақ, онда металдардың электрохимиялық кернеу қатарын алуға болады. Әрбір металл электрохимиялық кернеу қатарында өзінің оң жағында орналасқан металдарды олардың тұздарынан ығыстырып шығарады. Мысалы, мыс тұзының ерітіндісіне батырылған мырыш пластинкасына бос күйінде бөлінген мыс жабысады, ал Zn^{2+} ерітіндіге ауысады.



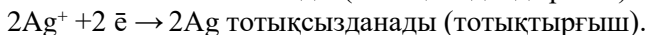
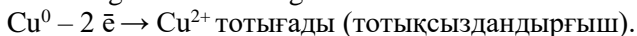
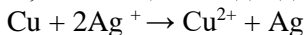
Қысқартылған түрде:



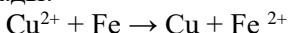
Бұл кезде тотығу – тотықсыздану реакциясы жүзеге асады.



Бағалы емес металл мырыш Zn^{2+} ион күйінде ерітіндіге өтеді де, бағалы металл – мыс ерітіндіден бос металл күйінде бөлініп шығады. Нақты металдың тотықсыздандырғыш немесе тотықтырғыш болуы, оның электрохимиялық кернеу қатарындағы орналасуына байланысты. Келтірілген мысалдағы Cu –тың мырышпен (немесе Fe-мен) салыстырғанда бағалылығы жоғары болса, күміспен салыстырғанда оның бағалылығы төмен, яғни соңғы жағдайда тотықсыздандырғыш болады:



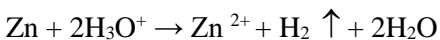
Ал Zn немесе Fe – мен салыстырсақ, Cu тотықтырғыш болады:



Қысқартылған түрде:



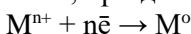
Электрохимиялық кернеу қатарына сутекте H^+ (H_3O^+) орналастырылған. Бірақ сутектің металл емес екені белгілі. Сутекке дейін орналасқан барлық металдар сұйытылған қышқылдар ерітінділерінен сутекті ығыстырып шығарады. Мысалы:



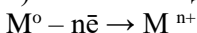
$\text{Cu} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ (реакция жүрмейді). Бұл ереже металдардың тотығу- тотықсыздану реакцияларындағы жағдайын анықтайды: яғни электрохимиялық кернеу қатарында сутектің сол жағында орналасқан барлық металдар сутек катионына тотықсыздандырғыш сияқты әсер етеді.

Стандартты элетродтар. Заттардың тотығу немесе тотықсыздануға қабілеттілігінің өлшемі ретінде стандартты электродтық потенциалды айтуға болады. Егер металл пластинкасын оның тұзының сулы ерітіндісіне батырса (мысалы, Cu пластинкасын CuSO_4 ерітіндісіне немесе Zn пластинкасын ZnSO_4 ерітіндісіне) онда осындай жүйеде екі бір-біріне қарама-қарсы электрохимиялық процестің жүруі мүмкін:

1) катиондар тотықсызданып, атом күйінде металға жабысып, тұнады.



2) металл атомдары тотығып, ерітіндіге өтуі мүмкін



Катиондардың тотықсыздануға қабілеттігі оның тұз ерітіндісіндегі концентрациясына байланысты артады.

Ал металдың тотығуға қабілеттігі металдың химиялық табиғатына байланысты болады. Мысалы, мырыштың тотығуға қабілеттігі, мысқа қарағанда жоғарырақ. Егер ерітіндідегі заттардың концентрациясы бірдей деп есептесек, онда мырыш иондарының активтігі мыс иондарына қарағанда жоғарырақ болады. Электростатикалық тартылыс күшінің (катиондар (+)

мен электрондар (e^-) арасындағы) әсерінен катиондар металдың бетіне жақын орналасады.

Осының нәтижесінде қос электрлік қабат түзіледі де, электрлік потенциалдар айырымы, яғни гальвани-потенциал пайда болады.

Бұндай жүйені яғни, электролит ерітіндісіне батырылған металды **электрод** деп атайды. Басқаша айтсақ, электродтар – екі (1-реттік және 2-ші реттік) ток өткізгіш денелердің жүйесі болып табылады.

Бірінші реттік өткізгіштерге металдар, құймалар, металдық өткізгіштігі бар оксидтер, металл емес материалдар: мысалы графит жатады. Бұндағы заряд тасымалдаушылар – электрондар.

Екінші реттік өткізгіштерге электролиттер ерітінділері мен құймалар жатады, бұндағы заряд тасымалдағыштар – иондар. Екі электродтан тұратын құрылғыны: гальваникалық элемент деп атайды.

Металл/электролит шекарасында пайда болатын потенциал айырымын, яғни гальвани-потенциалды бір ғана электродтың көмегімен өлшеу мүмкін емес, өйткені ол 2-әртүрлі фазалар: қатты (металл) – сұйық (ерітінді) арасында пайда болады. Химиялық жағынан әртүрлі 2-электродтың гальвани потенциалдарының айырымын, олардың біреуін салыстырмалы электрод ретінде қарастырып қана, өлшеуге болады. Салыстырмалы электрод ретінде $H^+/H_{2(газ)}$ – сутек электродын алуға болады. Оны немістің физик-химигі Нернст ұсынған. Бұл электрод Pt – пластинкасынан тұрады, ол Pt ұнтағымен қапталған, Pt – электроды HCl немесе H_2SO_4 ерітіндісіне батырылады. Осы ерітінді арқылы H_2 газын үлкен қысыммен жібереді. Содан соң осы электродты қолданып гальваникалық элементтің электр қозғаушы күшін – Э.Қ.К. (яғни, потенциалдар айырымын) компенсациялық әдіспен өлшейді. Әртүрлі электродтардың потенциалдар айырымын табу үшін стандартты жағдайды қолданады. Стандартты жағдайда: $T = 25^{\circ}C$ ($298,15K$), қысым – 101,325 кПа (1атм), иондар концентрациясы – 1моль/л болады. Стандартты сутек электроды мен басқа бір электродтың стандартты жағдайда өлшенген потенциалдар айырымы сол электродтың стандартты потенциалы (E^0) деп аталады. Сутек

электродының стандартты потенциалы шартты түрде 0-ге тең деп алынады. Көп жағдайда H_2 – электродын қолдану тиімсіз.

Сондықтан кейде каломель электродын Hg/Hg_2Cl_2 қолданады (14.36-сурет).

Электролизді практика жүзінде іске асыру үшін белгілі бір минимальды табалдырықтық кернеу қажет. Электродтарда разрядталатын катиондар мен аниондар неғұрлым қиын ыдырайтын болса, соғұрлым табалдырықтық кернеудің мәні жоғары болады. Бұндай кернеуді электролиттің ыдырау кернеуі деп атайды. Бұл – электродтар арасында пайда болатын минимальды кернеу, осы кернеуде электролиз басталады. Оның мәні, кем дегенде электродтық потенциалдар айырымына тең болады:

$$\Delta E = E_{ан} - E_{кат}$$

$E_{ан}$ – аниондардың разрядталу потенциалы;

$E_{кат}$ – катиондардың разрядталу потенциалы;

Олардың мәндері стандартты жағдайда ($C = 1$ моль/л, $t^o = 25^oC$, $P = 101,3$ кПа) тотығу-тотықсыздану жұптарының стандартты потенциалдарының (E^o) шамасына тең болады. Стандартты жағдай:

Мысалы: $CuCl_2$ – электролизінің ыдырау кернеуін анықтау керек.

Анодта: $2 Cl^- - 2 \bar{e} \rightarrow Cl_2$; $E^o_{ан} = + 1,358V$

Катодта: $Cu^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow Cu^0$; $E^o_{кат} = + 0,338V$

Электролиздің жалпы сызбанұсқасы мынадай:
 $CuCl_2 \rightarrow Cu + Cl_2$

$$\Delta E^o_{CuCl_2} = E^o_{ан} - E^o_{кат} = 1,358 - (+0,338) = 1,020V$$

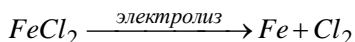
Сонымен, осы электролиздің жүруі үшін табалдырықтық кернеу 1,020В болуы керек.

Әдетте практика жүзінде разрядталу кернеуінің мәні, оның теориялық мәнінен жоғары болады. Өйткені, әр ұяшықтың өзінің ішкі кернеуі (iR) болады.

$$E_{сырт} = E_{таб. керн} + iR;$$

E^o – мәні арқылы катодта немесе анодта ерітіндідегі бірнеше катион немесе анионның қайсылары разрядталатынын да анықтауға болады.

Мысалы: CuCl_2 және FeCl_2 ерітінділері электролиздеу қажет болса, қайсысында электролиз жүреді, соны алдын-ала анықтауға болады. CuCl_2 – үшін ыдырау кернеуі $\Delta E^\circ = +1,020\text{В}$ болатыны жоғарыда айтылды. Енді FeCl_2 электролизін қарастырайық:



$$\text{анодта: } 2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2; E_{\text{ан}}^0 = +1,358\text{В}$$

$$\text{катодта: } \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0; E_{\text{кат}}^0 = -0,441\text{В}$$

$$\Delta E_{\text{FeCl}_2}^0 = E_{\text{ан}}^0 - E_{\text{кат}}^0 = +1,358 - (-0,441) = 1,799\text{В}$$

Бұдан, катодта Cu -тың ғана бөлінетінін көруге болады, ал Fe – бөлінбейді. Өйткені, CuCl_2 – ыдырау кернеуі FeCl_2 ыдырау кернеуіне қарағанда төмен.

Егер электродтық потенциалдың мәні Нернст теңдігімен есептелген тепе-теңдік потенциалынан (E_T) өзгеше болса – ол поляризацияланған электрод деп аталады. Кез келген электродтық реакция бірнеше сатыдан тұрады:

- 1) иондардың электродқа келуі;
- 2) электродта тотығу немесе тотықсыздану процестерінің, яғни электрохимиялық реакцияның жүруі;
- 3) электрод бетінде пайда болған заттардың ерітіндіге ауысуы. Осыған байланысты поляризацияның 2 түрі болады: 1) концентрациялық, 2) кинетикалық. Концентрациялық поляризация тотығатын не тотықсызданатын заттардың электродтың беткі қабаты мен ерітінді көлеміндегі концентрацияларының айырмашылығымен анықталады. Электрохимиялық реакция өте үлкен жылдамдықпен жүрсе, иондар электродтың беткі қабатына келіп үлгірмейді де, иондардың ерітіндінің көлеміндегі концентрациясы олардың электродтың беткі қабатындағы концентрациясынан көп болады. Концентрациялық поляризацияны азайту не жою үшін ерітіндіні жақсылап араластыру қажет.

Сонымен қатар, Нернст теңдігінен де катод пен анодтың потенциалдарының иондардың концентрациясына тәуелді екенін көруге болады. $E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$ катодтың бетінде

тотықсыздану процесі жүруі нәтижесінде мыс ионының концентрациясы азаяды, соның нәтижесінде мыс электродының потенциалы теріс жаққа ығысады. Мыс ионының концентрациясы 10^{-6} моль/л-ге дейін азайса,

$$E = 0,34 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-6} = 0,34 - 0,174 = 0,166V$$

Кинетикалық поляризация электрохимиялық реакцияның жылдамдығы екі электродта да немесе бір электродта аз болуынан пайда болады. Бұндай жағдайда электродтарда процесс жүру үшін артық энергия қажет (артық кернеу).

Егер электрохимиялық ұяшыққа сырттан ток берілсе, онда электродтық потенциал өзінің тепе-теңдік мәнінен ауытқиды. Оның бірнеше себебі бар:

1) ток өтуі үшін алдымен иондардың анодқа не катодқа тартылу кернеуінен жоғары мән керек, яғни ол мәнді асып өту керек.

2) ток өткенде электрод бетіндегі концентрациялар C_{Ox}^o/C_{Red}^o қатынасы, ерітіндідегі концентрацияға C_{Ox}^{cp}/C_{Red}^{cp} карағанда өзгереді, соның нәтижесінде электрод потенциалы өзінің тепе-теңдік мәнінен ауытқиды. Бұны, бұған дейін айтылғанындай, концентрациялық поляризация деп атайды.

3) егер \bar{e} – тасымалдаушының жылдамдығы төмен болса, онда кинетикалық поляризация пайда болады (η_i) және оны жою үшін артық энергия қажет болады.

2) ұяшықтағы Фарадеев тогы бірінен соң бірі жүзеге асатын 3 стадияның нәтижесінде пайда болады: а) масса алмасу (диффузия), яғни Ox немесе Red түрлерінің электродқа тасымалдануы; б) электрохимиялық стадия, яғни электрод бетінде Ox – тотықсыздануы немесе Red – тотығуы; в) электрохимиялық стадия өнімдерінің электрод бетінен ерітіндіге дейін тасымалдануы.

Әрбір стадияның өзінің жылдамдығы болады. Мысалы, r_{Ox} - бұл Ox электродқа тасымалдану жылдамдығы болса, r_{Red} - тотықсыздану өнімінің электродқа тасымалдану жылдамдығы; ал r_i – электрохимиялық стадия жылдамдығы. Масса тасымалдану жылдамдығы Ox пен Red табиғатына және

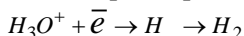
олардың концентрациясы мен температураға да байланысты болады. Электрхимиялық стадия жылдамдығы электрхимиялық жүйе Ox/Red табиғатына байланысты өзгереді және концентрация мен электродтық потенциалға байланысты болады. Жалпы электродтық процестің жылдамдығы ең баяу жүретін стадия жылдамдығымен анықталады. Қайтымды электрхимиялық жүйе (электродтық процесс) деп \bar{e} тасымалдау жылдамдығы масса жылдамдығынан әжептәуір көп болатын жүйені айтады:

$(r_{ox} \approx r_{Red} \ll r_i)$. Егер \bar{e} тасымалдау стадиясы электродтық процесс жылдамдығынан төмен (яғни r_i – аз) болса, онда бұндай электродтық процесті қайтымсыз процесс деп атайды. Егер үш стадияның да жылдамдығы бір-біріне тең болса $(r_{ox} \approx r_{Red} \approx r_i)$, бұндай электродтық процесс – квазикайтымды деп аталады.

Әртүрлі электродтарда H_2 мен O_2 – нің бөлініп шығуын сипаттауға Тафель теңдігі қолданылады: $\eta = a + v \lg i$.

Бұл газдар (H_2 ; O_2) көптеген электродтарда артықша кернеумен бөлінеді.

Сутегінің өзінің ерекшелігі бар. $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ реакциясы электродтың табиғатына байланысты әртүрлі жылдамдықпен жүреді. Pt және Pt -тобы металдарынан, сонымен қатар Fe -тобы металдарынан жасалған электродтарда H_2 -нің тотықсыздануы аз артықша кернеумен жүреді. Ал Hg , Pb , Tl , Cd , Zn сияқты металдарда ток тығыздығы өте аз болғанның өзінде ($>10^{-5} \text{ A/cm}^2$), сутегінің бөлініп шығуы үшін берілетін артықша кернеудің мәні бір және одан да артық вольт шамасында болады. Осы құбылысты түсіну үшін H_2 -нің тотықсыздануы қандай сатылардан тұратынын қарастырсақ:



Артықша кернеу электрхимиялық реакцияның бір сатысының баяу жүруіне байланысты болады.

Баяу жүретін реакциялар: 1) сутегі иондарының электронды қосып алуы – баяу разрядталу теориясы; 2) сутегі атомдарынан сутегі молекуласының түзілуі – рекомбинация теориясы.

Hg, Cd, Tl, Pb және т.б. металдарда сутегінің разрядталу сатысы баяу жүреді.

Ал Pt-топшасындағы металдарда рекомбинация сатысы баяу жүреді.

Мұндай айырмашылықтың болуы – металдардың сутегін қаншалықты адсорбциялайтындығына, яғни адсорбциялау қабілеттіліктеріне байланысты болады. Pt – тобының металдары H_2 -гін көп мөлшерде адсорбциялайды және H_2 молекулаларын диссоциацияға ұшыратады, соның нәтижесінде металдың беткі қабатында мынадай $H_2 \rightleftharpoons 2H$ тепе-теңдік орнайды. Pt-тобының металдарынан жасалған электродтарды ерітіндіге батырғанда $H^+ + \bar{e} \rightleftharpoons H$ тепе-теңдігі жеңіл орнайды. Соған сәйкес алмасу тогының мәні үлкен болады. Алмасу тогы үлкен болғандықтан катодты не анодты токтың белгілі мәнін алу үшін электрод аз мәнге поляризацияланады.

Алмасу тогы қаншалықты көп болса соншалықты разрядталу-ионизациялану сатысына берілетін артықша кернеудің мәні аз. Pt-тобының металдары $H_2 \rightleftharpoons 2H$ тепе-теңдігін оң жаққа ығыстырғандықтан, сутегі молекуласын алу жағына қарай тепе-теңдікті ығыстыру үшін қосымша энергия керек, яғни артықша кернеу беру керек. Бұл артықша кернеудің мәні онша көп емес. Hg, Pb және оларға ұқсас металдарда сутегі өте нашар адсорбцияланады, ол H_2 молекуласының атомдық түріне ауысу қабілеттігі одан да аз. Мұндай электродтарда сутегі атомының мөлшері өте аз болғандықтан $H^+ + \bar{e} \rightarrow H$; $H \rightleftharpoons H^+ + \bar{e}$ алмасу мүмкіндігі және соған сәйкес алмасу тогының мәні өте аз. Алмасу тогы аз болған жағдайда сутегі иондарының тотықсыздануы белгілі бір жылдамдықпен жүруі үшін электродқа артықша кернеудің үлкен мәнін беру қажет. Бұл жағдайда сутегінің артықша кернеумен бөлінуі сутегінің разрядталу сатысымен байланысты.

Кей металдарда (мысалы, мыста) сутегінің артықша кернеумен бөлінуі екі сатымен де анықталады: баяу разрядталу және атомдардың молекулаға айналуы.

14.2-кесте

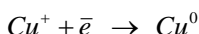
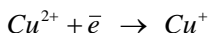
Әртүрлі электродтардағы сутегінің артықша кернеулері

Металл	Сутегінің алмасу	Сутегін бөліп, шығаруға
--------	------------------	-------------------------

	тогы, А/см ²	сәйкес артықша кернеу, В
Tl, Pt	10 ⁻¹³	1,5
Hg, Cd	10 ⁻¹²	1,4
Zn	10 ⁻¹⁰	1,2
Cu	10 ⁻⁸	0,8
Fe, Ni	10 ⁻⁶	0,6
Pt	10 ⁻³	0,1 – 0,3

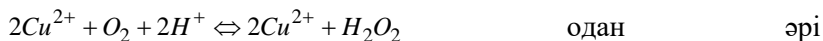
Мыс электролизі

Мыс ионы катодта сатылап тотықсызданады:



Мыстың сатылап тотықсыздануы мынадай қиындыққа әкеледі:

1) Катодта пайда болған бір зарядталған мыс иондары электродтың беткі қабатынан ерітіндіге өткенде, ерітіндіде еріп жүрген оттегімен әрекеттесуі мүмкін:



$2Cu^+ + H_2O_2 + 2H^+ \Leftrightarrow 2Cu^{2+} + 2H_2O$. Сондықтан системадан өтетін токтың қайсы бір мөлшері қосымша реакцияға жұмсалады. Бұл қосымша процесті жою үшін электролизді ыстық ерітіндіде жүргізеді (газдардың ерігіштігі t° – артқан сайын кемитіндігі белгілі) және электродта пайда болған бір зарядты мыс ерітіндіге ауысып үлгірмей одан әрі металл түріне дейін тотықсыздану үшін мүмкін болғанша токтың тығыздығын көбейтеді.

2) Егер мыстың тотықсыздануымен қатар көп мөлшерде H_2 бөлінсе, электродтың бетінде оксидке айналатын бір зарядталған мыс гидроксидінің түзілу қаупі бар. Бір зарядталған мыстың гидроксиді екі зарядталған мыстың гидроксидіне қарағанда қышқыл ортада бөлініп шығады. Бұны олардың EK мәндерінен де байқауға болады: $EK_{CuOH} = 10^{-15}$; $EK_{Cu(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-20}$

Электрод бетіндегі $Cu^{2+} + /Cu^+$ қатынасы 1000/1 сәйкес болады. Бұл қатынасты табу үшін Cu^{2+}/Cu және Cu^+/Cu жүйелерінің тотығу-тотықсыздану потенциалдарын қарастыру керек.

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,52 + 0,059 \lg C_{\text{Cu}^+}$$

Электродта тепе-теңдік орнағанда

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} \text{ мәндерін орындарына қойсақ,}$$

$$0,34 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,52 + 0,059 \lg C_{\text{Cu}^+}$$

(содан соң ортақ бөлімге келтіреміз)

$$0,34 \cdot 2 + 0,059 \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,52 \cdot 2 + 0,059 \lg C_{\text{Cu}^+}$$

енді \lg – дерді теңдіктің бір жағына шығарсақ.

$$0,059 \lg C_{\text{Cu}^{2+}} - 0,059 \lg C_{\text{Cu}^+} = 0,52 \cdot 2 - 0,34 \cdot 2$$

$$0,059 \lg \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^+}} = 1,04 - 0,68 = 0,36$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}}/C_{\text{Cu}^+} = 10^{0,36/0,059} = 10^6. \text{ Егер } C_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \text{ моль/л;}$$

$$C_{\text{Cu}^+} = 10^{-3} \text{ моль/л болса, онда } C_{\text{OH}^-} \cdot 10^{-3} = 10^{-15}$$

$$C_{\text{OH}^-} = 10^{-12}; \text{ } pH=2;$$

Яғни, бір зарядталған мыстың гидроксиді ерітіндінің $pH=2$ болғанда тұнбаға түсе бастайды.

$$\text{Ал, } EK = [Cu^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 5 \cdot 10^{-20}$$

$$[OH^-]^2 = \frac{5 \cdot 10^{-20}}{1}; [OH^-] = \sqrt{5 \cdot 10^{-20}} = 2 \cdot 10^{-10}; pOH=10,3; pH=3,7.$$

Яғни $Cu(OH)_2 \downarrow$ тұнбаға $pH = 3,7$ болғанда түседі.

Электролизге мыстың күкірт қышқылды ерітіндісін пайдаланады. Сутегінің бөлінуін азайту үшін бұл ерітіндіге HNO_3 қосады. Нитрат-иондары мыс электродында сутегінен бұрын аммоний иондарына дейін тотықсызданады, сондықтан сутегінің бөлініп шығу жылдамдығы азаяды. Екінші жағынан электродтың бетінде пайда болған NH_3 мыс иондарымен комплекс түзіп, гидроксид тұнбаларының пайда болуына кедергі жасайды. Есте ұстайтын бір нәрсе, H_2SO_4 пен HNO_3 қоспасын

алғанда, бөлініп шыққан мыстың тұнбасын тоқты ажыратпай тұрып жуу керек, әйтпесе пайда болған мыс (Cu^0) қышқылдардың қоспасында қайтадан еріп кетуі мүмкін.

Мыстың қаншалықты толық бөлінгендігін білу үшін, электролизерге тұнба деңгейінен асырып су құяды. Егер мыс толық бөлінген болса, онда катодтың сумен жанасқан жерінде тұнба пайда болмайды. Не болмаса, $K_3[Fe(CN)_6]$ – мен тамшылы реакция жасапта тексеріп көруге болады.

Никельдің электролизі

Ni^{2+}/Ni жүйесінің стандартты потенциалы $-0,25$ В-қа тең. Никельде сутегі бөлінуіне сәйкес артықша кернеу онша көп емес, ал никельдің өзінің бөлінуіне көп артықша кернеу қажет. Сондықтан катодта сутегі мен никель қатарласа тотықсызданады. Электрогравиметриялық әдіспен никельді анықтау үшін электролизді аммиакты ерітіндіден жүргізеді. $0,1 - 0,15$ г никелі бар ерітіндіге $5z$ -дай кристалды аммоний сульфатын салады, оған 20 мл 25% аммиак ерітіндісін құяды да, ерітіндіні 100 мл-ге дейін сұйылтады. Аммиакты ортада ($pH=9$) никельдің потенциалы $-0,25$ В тан $-0,49$ В-қа дейін теріс мәнге

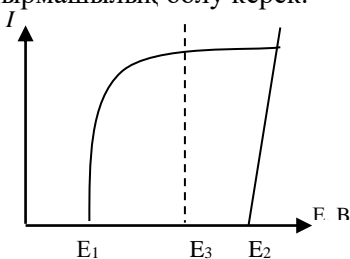
қарай ығысады.
$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg K_H^{Ni(NH_3)_6^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{[Ni(NH_3)_6]^{2+}}}{C_{NH_3}^6},$$

сутегінің потенциалы да теріс жаққа ығысады ($E = -0,059 \cdot 9 = -0,52$ В). Сондықтан, нейтралды не қышқылдық ортаға қарағанда, аммиакты ортада сутегінің бөлінуі аз дәрежеде жүреді. Сонымен қатар аммиакты комплекске байланысқан никель иондары, сутегінің бөлінуі нәтижесінде электродтың беткі қабатында гидроксид иондары көбейсе де, гидроксид тұнбасын бермейді. Электролизді бөлме температурасында жүргізуге болады, реакцияның аяқталғанын диметилглиоксиммен тамшылы реакция жүргізіп анықтайды.

Аналитикалық химияда электролиз гравиметриялық анализден басқа, яғни металдарды бір бірінен бөлуде де қолданылады. Көпкомпонентті ерітіндіден металдарды бөлу мүмкіншілігін олардың стандартты потенциалдарын салыстырып анықтауға болады. Мысалы, ерітіндіде Ag және Cu тұздары бар дейік: $E_{Ag}^0 = +0,80$ В; $E_{Cu}^0 = 0,34$ В. Күміс электродта

толық бөлініп шыққанда, яғни оның концентрациясы $10^{-6}M$ дейін азайғанда $E_{Ag} = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-6} = +0,45V$. Бұл потенциалда мыс әлі бөлінбейді, өйткені оның бөліну потенциалы $+0,34V$. Сондықтан күмісті мыстан толық бөліп алуға болады.

Бірақ стандартты потенциалдарды салыстыру кейде дұрыс мәлімет бермеуі де мүмкін. Өйткені стандартты потенциалдың мәнінде артықша кернеу ескерілмейді. Сондықтан электролиттік әдіспен бөлу жағдайын дұрыс таңдау үшін таңдалған электролиттегі металдардың поляризациялық қисықтарын салыстыру керек. Поляризациялық немесе вольтамперлік қисық ток күші мен потенциал арасындағы байланысты көрсетеді. 14.37-суретте көрсетілгеніндей металдарды бөлу үшін олардың электродта бөлініп шығу потенциалының арасында көп айырмашылық болу керек.



14.37-сурет. Электродтағы металдың бөліну потенциалын анықтау.

Металдарды толық бөлу үшін электролизді катодты потенциалды қадағалай отырып жүргізген дұрыс. Электролизді E_3 потенциалында жүргізсе M_1 металы толық электродта бөлінеді де, M_2 металы ерітіндіде қалады.

Металдарды бөлуде электролизді жиі Hg – электродын қолданып жүргізеді. Сынаптың артықшылығы: ол сұйық Me . Сондықтан,

- 1) электролиз нәтижесінде бөлінген Me электрод бетінде емес амальгама түзіп сынаптың ішінде болады;
- 2) электролиз жүргенде сынаптың беті өзгермей қалады;
- 3) Hg – электродында H_2 – үлкен артықша кернеумен бөлінеді. Сондықтан Hg – электродында қышқыл ерітіндіде Zn , Cd , Fe -ді, ал нейтралды не сілтілік ерітінділерде сілтілік, сілтілік жер металдарын бөліп шығаруға болады.

Me-дың E^0 – және Hg-та бөліну потенциалдары

Me	E^0 , В	E_{Hg} , В	Me	E^0 , В	E_{Hg} , В
Zi	- 3,05	-2,20	Te	-0,33	-0,23
K	-2,93	-1,88	Pb	-0,13	-0,13
Na	-2,71	-1,82	Sn	-0,16	-0,16
Mn	-1,18	-1,14	Cu	+0,34	+0,27
Zn	-0,76	-0,77	Bi	+0,32	+0,28
Cd	-0,40	-0,33	Fe	-0,44	-1,02
Jn	-0,34	-0,36	Co	-0,25	-1,18
			Ni	-0,22	-0,85

Сонымен, электролизді жүргізу барысында ток пен потенциалды қадағалап отыру керек екен.

Бірақ тек осы ток пен потенциалды ғана қадағалап қоймай белгілі бір тәжірибелік жағдай жасау керектігін де ескерген жөн. Электролиз жолымен бөлінген тұнба электродқа жақсы жабысқан, тығыз және тегіс (жылтыр) болуы қажет, жуғанда, кептіргенде, өлшегенде тұнба ауамен әрекеттеспей және механикалық жолмен жойылмауы керек.

Тұнба алуға әсер ететін факторларға қатарласа жүретін электрохимиялық процесс, токтың тығыздығы, t^0 , араластыру, ерітіндінің pH , ерітіндіде комплекс түзетін заттардың болуы және т.б. жатады. Катодта сутегінің бөлінбегені дұрыс, өйткені тұнба тегіс болмайды, сондықтан бұндай жағдайда катодты потенциалды қадағалайды және деполяризатор (HNO_3) қосады.

14.3.2 Потенциометрия және потенциометриялық титрлеу

Потенциометрлік анықтаулар электродтың тепе-теңдік потенциалының анықталатын ионның активті концентрациясына тәуелділігіне негізделген. Анықтаулар үшін индикаторлы электродпен салыстырмалы электродтан тұратын гальваникалық элемент құрастыру қажет. Сонымен қатар индикаторлы электродтың потенциалын өлшеу мүмкіндігі болған дұрыс. Потенциометрияның да тура және жанама түрлерін (потенциометриялық титрлеуді) ажыратады. Потенциометрияда мембранды (ионселективті) және металдық индикаторлы электродтарды қолданады. ИЮПАК анықтама-

лары бойынша ионселективті электродтар – сенсорлар (сезімтал элементтер, қабылдағыш құрылғылар), олардың потенциалдары ерітіндідегі анықталатын ионның активті концентрациясының логарифміне ($\lg a$) сызықты түрде тәуелді болады. Бұндай электродтардың негізгі құрамдас бөлігі – жартылай өткізгіш мембрана – ол электродтың ішкі бөлігін (ішкі ерітіндіні) анықталатын ерітіндіден бөліп тұрады және белгілі бір иондарды (катион немесе аниондарды) ғана өткізеді.

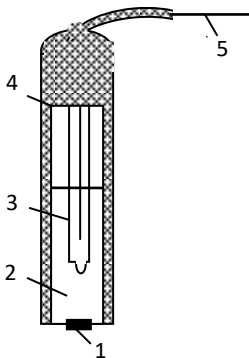
Мембраналардың бұндай қасиеті ионгенді топтардың болуына байланысты. Егер мембрана A^+ – ионының екі активтіліктері a_1 (анықталатын ерітінді) және a_2 (ішкі ерітінді) ерітінділерімен беттесетін болса, онда мембрананың ішкі және сыртқы жақтарында да ион алмасулары болады. A^+ – ионының ерітіндідегі және мембранадағы активтіктерінің әртүрлі болуына байланысты мембрананың екі жағында шекті потенциалдар E_1 және E_2 пайда болады. Ішкі және сыртқы ерітінділерге батырылған салыстырмалы электродтардың көмегімен E_1 мен E_2 -нің айырымын өлшеуге болады. Бұны мембраналық потенциал деп атайды: $E_m = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1/a_2$. Ішкі ерітіндідегі A^+ – ионының активтігі тұрақты болады, сондықтан $E_m = \text{const} + 0,059 \lg a_1$. Мембранды электродтың потенциалы анықталатын ерітіндідегі A^+ – ионының активтілігінің логарифміне сызықты түрде тәуелді болады. ИЮПАК нұсқауларына байланысты *бірінші реттік ионселективті электродтар* – кристалды мембраналары бар электродтар, қатты матрицалы (шыны) электродтар; *қозғалғыш негізі бар электродтар* – оң зарядталған, теріс зарядталған, зарядталмаған («нейтральды тасымалдаушылары бар»); *сенсублизирленген (активтендірілген)* электродтар – газға сезімтал және ферментті деп бөлінеді.

Кристалдық мембраналы электродтар. Кристалдық гомогенді мембраналарды жеке кристалды қосылыстардан (LaF_3 , Ag_2S) немесе кристалды заттардың гомогенді қоспасынан ($\text{Ag}_2\text{S}+\text{AgCl}$; $\text{Ag}_2\text{S}+\text{CuS}$) дайындайды. Гетерогенді кристалдық мембраналар дайындағанда электродты-активті затты инертті матрицамен (силиконды шайырмен) араластырады немесе оны гидрофобталған графитке жағады. Бұндай мембраналардың

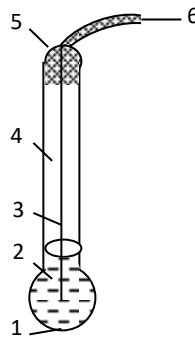
электр өткізгіштігі тордағы радиусы және заряды неғұрлым кіші болатын ионның тордың вакансияларына ауысу қабілетімен анықталады.

Кристалды мембраналы электродтың ең жетілген түріне F^- – селективті электрод жатады (14.38-сурет). Оның мембранасы лантан фторидінің монокристалының пластинкасынан жасалған.

Қатты матрицалы электродтар. Шыны мембраналарды арнайы шынылардан жасайды, олардың құрамын мембрананың белгілі бір ионға селективтігін арттыратындай және оны басқа иондардың қатысында анықтай алатындай етіп таңдайды. Алғашқы ионселективті электрод ерітінді рН өлшеуге арналған шыны электрод (14.39-сурет).



14.38-сурет. Фторид-селективті электрод:
1 – LaF пластинасы; 2 – стандартты $NaF+NaCl$ ішкі ерітіндісі; 3 – ішкі салыстыру электроды; 4 – оқшаулағыш; 5 – токөткізгіш.



14.39-сурет. рН өлшеуге арналған шыны электрод:

- 1 – рН-қа сезімтал әйнек мембрана;
- 2 – 0,1 М HCl ерітіндісі, қаныққан $AgCl$;
- 3 – күміс сым;
- 4 – әйнек түтікше;
- 5 – оқшаулағыш; 6 – токөткізгіш.

Дұрыс нәтиже алу мақсатында электродтарды үнемі градуирлеп тұрады, ол үшін стандартты буферлі ерітінділерді қолданады (14.4-кесте).

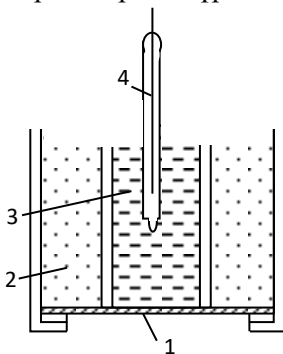
14.4-кесте

Шыны электродты градуирлеуде қолдану үшін ұсынылатын буферлі қоспалар

Буферлі қоспаның құрамы	рН (25 °С)
Калий гидротартраты (қанық)	3,557

$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (0,05M)	3,776
Калий гидрофталаты (қанық) (0,05M)	4,004
$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaHPO}_4$ (0,025M)	6,863
KH_2PO_4 (0,008695M) + NaH_2PO_4 (0,0343M)	7,415
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,01M)	9,183
$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (0,025M)	10,014

Қозғалмалы негізі бар мембраналы электродтар сұйық мембраналардан тұрады (14.40-сурет).



14.40-сурет. Сұйық мембраналы ионселективті электрод (қозғалмалы тасымалдаушысы бар): 1 – мембрана; 2 – ионит; 3 – стандартты ішкі ерітінді; 4 – ішкі салыстырмалы электрод

Сұйық мембраналар – бұлар ионалмасқыштың ерітіндісі немесе органикалық еріткіштегі «бейтарап тасымалдағыш». Органикалық еріткіш саңылаулы полимерге құйылады. Кейбір ионселективті электродтардың сипаттамалары 14.5-кестеде берілген.

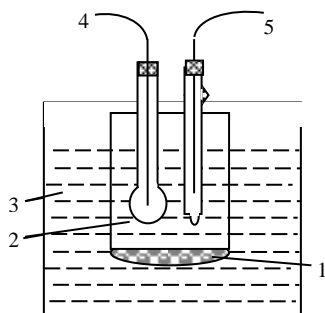
14.5-кесте

Кейбір ионселективті электродтардың сипаттамалары

Анықталатын ион	Мембрана	Электродты функцияны орындау интервалы	Ескертулер
Қатты кристалды мембраналы электродтар			
F^-	LaF_3	$10^{-6} - 1 \text{ M}$	pH 4 – 8,

			$k_{F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SO_4^{2-}} \sim 10^{-3}$
Ag^+	Ag_2S	$10^{-7} - 1 M$	pH 2 – 9, $k_{Ag^+, Cu^{2+}} \sim 10^{-6}$, $k_{Ag^+, Pb^{2+}} \sim 10^{-11}$
Cu^{2+}	CuS/Ag_2S	$10^{-8} - 1 M$	pH 0 – 14, Ag^+ және Hg^{2+} иондары кедергі келтіреді
Br^-	$AgBr/Ag_2S$	$5 \cdot 10^{-7} - 1 M$	pH 2 – 12, $k_{Br^-, Cl^-} \sim 5 \cdot 10^{-3}$, $k_{Br^-, I^-} \sim 5 \cdot 10^3$, $k_{Br^-, CN^-} = 10^2$, $k_{Br^-, OH^-} \sim 10^5$
Қозғалмалы негізі бар электродтар			
Ca^{2+}	Са дидодецил фосфат	$5 \cdot 10^{-5} - 1 M$	pH 5,5 – 11, $k_{Ca^{2+}, Mg^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{-2}$, $k_{Ca^{2+}, Sr^{2+}} = 1,7 \cdot 10^{-2}$
K^+	Валиномиц ин	$5 \cdot 10^{-5} - 1 M$	pH 2 – 11, $k_{K, Na} = 2,6 \cdot 10^{-4}$, $k_{K, Li} = 2,3 \cdot 10^{-4}$
NO_3^-	Ni-дің 1,10- фенантроли наты	$5 \cdot 10^{-5} - 1 M$	pH 2 – 12, $k_{NO_3^-, NO_2^-} = 6 \cdot 10^{-2}$, $k_{NO_3^-, Cl^-} = 6 \cdot 10^{-3}$, $k_{NO_3^-, PO_4^{3-}} = 3 \cdot 10^{-4}$, $k_{NO_3^-, F^-} = 9 \cdot 10^{-4}$
Қатты матрицалы электродтар (шыны)			
H^+	Шыны құрамы $SiO_2 - CaO$ – BaO – $Ca_2O - Li_2O$ – La_2O_3	pH 0,5 – 14	$k_{H^+, Na^+} = 10^{-13}$
Na^+	Шыны құрамы $Li_2O -$ $B_2O_3 - SiO_2$		$k_{Na, K} = 10^{-3}$

Сенсибилизирленген (активтендірілген) электродтар. Газға сезімтал электродтар – бұлар қабылдағыш құрылғылар, олар индикаторлы электрод пен салыстырмалы электродты біріктіреді және олардың газ өткізетін мембраналары немесе анықталатын ерітіндіні электролиттің аралық ерітіндісінің жұқа қабықшасынан бөліп тұратын ауа қуысы болады (14.41-сурет).



14.41-сурет. NH_3 -ты анықтауға арналған газселективті электрод:
1 – гидрофобты газ өткізетін мембрана; 2 – электролиттің ішкі ерітіндісі; 3 – анализденетін ерітінді; 4 – NH_4^+ -ке селективті электрод; 5 – салыстырмалы электрод.

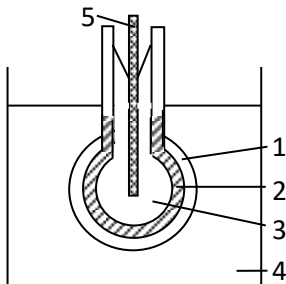
Бұндай электрод арқылы анализденетін газдағы компоненттің парциалды қысымы өлшенеді. Газға сезімтал электродтардың практикада қолданылуы 14.6-кестеде келтірілген.

14.6-кесте

Газға сезімтал электродтардың қолданылуы

Анықталатын газ	Индикаторлы электрод	Анықталатын ерітіндінің рН	Ішкі ерітіндінің құрамы	Анықтау шегі, М
CO_2	рН – сезімтал шыны электрод	< 4	10^{-2} М NaHCO_3 + 10^{-2} М NaCl	10^{-5}
NH_3	рН – сезімтал шыны электрод	> 12	10^{-2} М NH_4Cl + 10^{-1} М KNO_3	10^{-6}
SO_2	ң	< 0,7	10^{-3} М NaHSO_3 рН 5	$5 \cdot 10^{-6}$
HF	F – селективті	< 2	1 М H^+	10^{-8}
H_2S	S^{2-} – селективті	< 5	Цитратты буферлі ерітінді, рН 5	10^{-7}

Ферментті электродтар – бұлар қабылдағыш құрылғылар, олардағы ионселективті электрод құрамында фермент бар жұқа қабықшамен (немесе гельмен) қапталған (14.42-сурет).

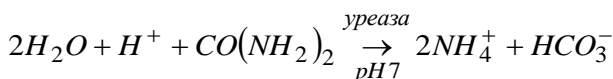


14.42-сурет. 1 – құрамында уреаза ферменті бар гель; 2 – NH_4^+ – иондарына селективті шыны мембрана; 3 – NH_4^+ - ішкі стандартты ерітіндісі; 4 – субстрат; 5 – ішкі салыстырмалы электрод.

Фермент органикалық немесе бейорганикалық заттармен (субстратпен) әрекеттесіп зат (ион, молекула) түзеді. Осы түзілген заттардың құрамына байланысты электродтың көрсеткіші өзгереді. Электродтың жұмыс істеу негізінде жатқан ферментативті реакцияның нәтижесінде түзілетін бөлшек электродтың жауабын қамтамасыз етеді:

Анықталатын зат (субстрат) $\xrightarrow{\text{фермент}}$ ион (молекула)

Әрбір фермент тек белгілі бір реакцияға ғана катализатор бола алады. Мысалы, несепнәрді мынадай ферментативті реакция арқылы анықтайды:



Ферментті электродтардың қолданылуы жөніндегі мәліметтер 14.6-кестеде берілген.

14.6-кесте

Ферментті электродтардың қолданылуы

Субстрат	Фермент	Электрохимиялық активті бөлшек	Индикаторлы электрод
Пенициллин	Пенициллиназа	H^+	pH-қа сезімтал шыны электрод
Несепнәр	Уреаза	NH_4^+	NH_4^+ -ға сезімтал

			шыны электрод
		NH ₃	NH ₃ – ты газды
Құмырсқа қышқылы	Алкогольоксидаза	CO ₂	CO ₂ – ды газды
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H ⁺	pH -қа сезімтал шыны электрод
Фосфат-ионы	Сілтілі фосфотаза	O ₂	платина электроды

Металдық электродтар

Металдық электродтарды активті және инертті деп бөледі. Активті металдық электродтарды қайтымды тотығу-тотықсыздану жүйелердің тотықсызданған түрін түзе алатын металдардан (Ag, Pb, Cu, Cd) жасайды. Бұндай электродтардың потенциалдары олардың ерітінділеріндегі өз иондарының активтіктерінің функциясымен анықталады, мысалы, индикаторлы күміс электроды ($Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$) үшін:

$$E = E^0_{Ag^+ / Ag} + 0,0591 \lg a_{Ag^+}$$

Бұндай электродтар бірінші реттік электродтар деп аталады.

Күміс иондарымен аз еритін қосылыс (AgCl, AgBr) түзетін иондар қатысында электродтың потенциалы анионның активтігіне байланысты болады. Мысалы, ерітіндіде хлорид-иондары болса, күміс электродының потенциалы хлорид-ионның активтігіне байланысты болады:

$$E = E^0_{AgCl / Ag, Cl^-} - 0,0591 \lg a_{Cl^-}, \text{ бұндағы}$$

$$E^0_{AgCl / Ag, Cl^-} = E^0_{Ag^+ / Ag} + 0,0591 \lg K_{s, AgCl}$$

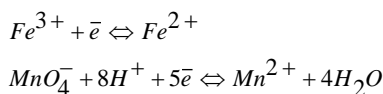
Бұл электродты хлорид-ионын анықтауда қолдануға болады. Бұндай электродтарды екінші реттік электродтар деп атайды.

Инертті металдық электродтарды бағалы металдардан (Pt, Au) жасайды. Олар тотықсызданған түрінен тотыққан түріне электрондарды тасымалдайды. Олардың потенциалдары жартылай реакциялардың тотыққан және тотықсызданған

түрлерінің активтіктерінің қатынасымен анықталатындықтан оларды тотығу-тотықсыздану титрлеуіндегі соңғы нүктені тіркеу үшін қолданады.

Потенциометриялық әдіс электрод потенциалының ерітіндіде жүрген тотығу-тотықсыздану жүйесінің құрамына кіретін компоненттердің активтік концентрациясына тәуелділігіне негізделген.

Электрод потенциалын анықтайтын жүйенің тотыққан (O_x) және тотықсызданған (Red) түрі де ерітіндіде жүруі мүмкін. Мысалы;



Бұл жағдайда тотығу-тотықсыздану потенциалын анықтайтын электрод ретінде ерітіндімен әрекеттеспейтін металдарды пайдаланады.

Мұндай электрод ролін, бұрын айтып кеткеніміздей Pt атқарады. Нернст теңдігі бойынша:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

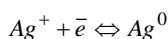
$$\ln = 2,3 \lg; a = f \cdot c$$

Осы мәндерді ескерсек:

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{C_{Ox} \cdot f_{Ox}}{C_{Red} \cdot f_{Red}} = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}.$$

$$\text{Бұндағы: } E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} = E^{01}$$

E^{01} – формальды потенциал. Электродтың өзі потенциал анықтайтын жүйенің бір компоненті болуы мүмкін. Мысалы, Ag-пластинкасын өзінің тұзына салса, металл мен Ag ионының арасында алмасу реакциясы жүреді:



Таза металдың активтігі 1-ге тең екенін ескерсек, бұл жүйе үшін Нернст теңдігі былай жазылады:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} = E^{01} + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg C_{M^{n+}}$$

$$E_{Ag} = E^{01} + 2,3 \frac{RT}{F} \lg C_{Ag^+}$$

Металл (электрод) өзінің суда нашар еритін тұзының қаныққан ерітіндісіне салынса, оның потенциалы сол тұздың құрамына кіретін анионның активтік концентрациясына тәуелді болады. Сынап электродын бір валентті сынап хлоридінің қаныққан ерітіндісіне салса $|Hg|Hg_2Cl_2 \downarrow |KCl, ерітінді|$, оның потенциалы:

$$E_{Hg} = E^{01} + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg C_{Hg_2^{2+}}$$

Бір валентті сынап иондарының концентрациясы ерітіндідегі хлор иондарының мөлшеріне тәуелді:

$$EK = C_{Hg_2^{2+}} \cdot C_{Cl^-}^2; \quad C_{Hg_2^{2+}} = \frac{EK}{C_{Cl^-}^2}$$

Осыған байланысты

$$E = E^{01} + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{EK}{C_{Cl^-}^2} = E^{01} + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg EK - 2,3 \frac{RT}{nF} \lg C_{Cl^-}^2$$

Потенциалы анықталатын реакция: $Hg_2^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow 2Hg$;

$$\text{Сондықтан: } E = \underbrace{E^{01}}_{E_1^{01}} + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg EK - 2,3 \frac{RT}{F} \lg C_{Cl^-}$$

Мұндай электродтың потенциалы, хлор ионының белгілі концентрациясында, тұрақты мән болғандықтан, бұны салыстырмалы электрод ретінде қолданады.

14.3.3. Индикаторлы электродтың потенциалын өлшеу

Электродтың потенциалын өлшейтін системадан ток өтпеуі керек, яғни потенциал компенсациялық әдіспен анықталады.

Ток батареядан (1) реостатқа (2) келеді, реостатты қолданып, кернеуді нөлден батареяның ЭҚК-іне сәйкес мәнге дейін өзгертуге болады. Анализдейтін ерітіндіге (6) салынған индикаторлы электродпен (4) салыстырмалы электродтың (5) біреуін реостаттың басына, екіншісін оның жылжытқышына (3) жалғастырады, уақтың-уақтың тізбекті тұйықтап, (7) реостаттың жылжытқышын гальванометр (8) системадан ток өтпегенін көрсететін шамаға қояды. Осы жағдайдағы система ЭҚК-ін вольтметрден өлшейді.

$$\text{ЭҚК} = E_{\text{инд.э}} - E_{\text{сал.эл.}} \quad \text{немесе} \quad \text{ЭҚК} = E_{\text{сал.эл.}} - E_{\text{инд.эл.}}$$

Яғни, өлшенген ЭҚК потенциалы тұрақты (салыстырмалы электрод) электродпен салыстырғандағы индикаторлы электродтың потенциалын көрсетеді. Потенциометриялық титрлеуде ЭҚК-ін реактивтің әрбір көлемін құйған сайын өлшейді.

Эквивалентті нүктені $E-V$ немесе $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ графиктерін қолдану арқылы табады.

Осының нәтижесінде қос электрлік қабат пайда болады да, электрлік потенциалдар айырымы (немесе гальвани-потенциал) пайда болады.

Бұндай жүйе – яғни, электролит ерітіндісіне батырылған металл-электролит деп аталады. Металл электролит шекарасында пайда болатын потенциал айырымын, яғни гальвани-потенциалды бір ғана электродтан өлшеу мүмкін емес, өйткені ол 2-әртүрлі фазалар арасында пайда болады (қатты металл – сұйық ерітінді). Бірақ, 2-әртүрлі химиялық электродтардың гальвани потенциалдарының айырымын, олардың біреуін салыстырмалы электрод ретінде қарастырып, өлшеуге болады. Салыстырмалы электрод ретінде $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{газ})}$ – сутек электродын алуға болады. Оны неміс физик-химигі Нернст ұсынған. Бұл электрод Pt – пластинкасынан тұрады, ол Pt-на ұнтағымен қапталған болады. Pt – электроды HCl немесе H_2SO_4 ерітіндісіне батырылады. Осы ерітінді арқылы газды H_2 – үлкен қысыммен жіберіледі. Содан соң осы электродты

қолданып гальваникалық элементтің ЭҚК (потенциал айырымын) компенсациялық әдіспен өлшейді. Әртүрлі электродтардың потенциалдар айырымын табу үшін стандартты жағдайды қолданады. $T = 25^{\circ}\text{C}$ (298,15К), қысым 101,325 кПа (1атм), иондар концентрациясы 1моль/л. Стандартты сутек электроды мен басқа бір электродтың стандартты жағдайда өлшенген потенциалдар айырымы стандартты электрлік потенциал деп аталады (E°). Сутек электродының стандартты потенциалы шартты түрде 0-ге тең деп алынады. Көп жағдайда H_2 – электродын қолдану тиімсіз. Кей жағдайда каломель электродын $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ қолданады.

14.4 Кулонометриялық анализ

Кулонометриялық анализ өзінің атына сәйкес жұмсалған электр тогының мөлшерін өлшеуге негізделген әдіс. Кулонометрия Фарадей заңына негізделген. Бұл әдіс бойынша жұмсалған электр тогының мөлшеріне байланысты, зат массасын табуға болады:

$$m = k_y \cdot q$$

Бұндағы k_y – пропорционалдық коэффициенті; q – электр мөлшері; m – зат массасы.

Фарадей заңы бойынша 1) электролиз кезінде тотығу немесе тотықсыздану процестері арқылы бөлінген заттың мөлшері жүйеден өткен ток мөлшеріне пропорционалды болады; 2) электр тогының бірдей мөлшері өткенде бөлінген немесе еріген заттардың массасы олардың электрохимиялық эквивалентіне пропорционалды болады.

Электрохимиялық эквивалент – бұл электролиз кезінде 1 Кл (кулон) ток өткенде электродта бөлінген немесе электродтан еріген заттың массасы.

Фарадей заңы бойынша электролиз кезінде кез-келген заттың 1 молін бөліп шығару үшін электр тогының бірдей мөлшерін жұмсау қажет, оны Фарадей саны (F) деп атайды:

$$F = \frac{QM}{mn} \quad (14.6)$$

Бұндағы Q – молярлы массасы M/n (M – анықталатын заттың молярлы массасы; n – электродтық реакцияға қатысатын электрондар саны) болатын заттың m граммын электродта бөлу үшін қажетті электр тогының мөлшері (It).

(14.6) теңдеуі орындалуы үшін электролиздің ток бойынша шығымы 100% болуы керек, бұндай жағдай басқа бәсекелес реакциялар болмаған кезде ғана мүмкін болады.

Электрогравиметриядан айырмашылығы, бұнда катодта бөлінген металды ғана емес, сонымен қатар ерітіндідегі затты немесе бөлініп шығатын газды да анықтауға болады.

Электр тогының мөлшері өте аз болғанның өзінде де сенімді нәтиже алуға болады. Кулонометрия өте сезімтал және өте дәл әдіс. Кулонометриялық анализді берілген потенциалда немесе берілген токта да жүргізуге болады. Екінші жағдайды электродта тек негізгі реакция ғана жүретін кезде қолданады. Берілген потенциалда бөлінген ток мөлшерін кулонометр арқылы өлшеп табады. Ал берілген токта ток мөлшерін уақытқа байланысты табады:

$$q = It$$

Кулонометрия берілген электр тогы электродтық реакцияға толық жұмсалатын жағдайда ғана қолданылады. Яғни, ток бойынша шығым 100% болғанда ғана қолданады:

$$B_T = \frac{q_i}{\sum q_i} \text{ немесе } B_T = \frac{q_i}{\sum q_i} \cdot 100\%$$

Бұндағы, q_i – берілген реакцияға жұмсалатын ток мөлшері;
 $\sum q_i$ – токтың жалпы мөлшері.

14.5 Вольтамперометриялық әдістер

Электролиттік ұяшықта поляризацияланатын индикаторлы және поляризацияланбайтын салыстырмалы электродтар көмегімен поляризациялық қисықтарды, яғни вольтамперограммаларды алуға негізделген әдістерді вольтамперометриялық әдістер деп атайды. Вольтамперограммалар анықталатын зат, яғни микроэлектродта тотығатын немесе тотықсызданатын депполяризаторлар туралы

сапалық та, сандық та мәліметтер алуға, сонымен қатар электродтық процестердің сипаты туралы мәліметтер алуға мүмкіндік береді.

Қазіргі кездегі вольтамперометрия – бұл сезімталдығы өте жоғары және өте жылдам әдіс. Оны бейорганикалық, органикалық заттарды және басқа да объектілерді геохимиялық, биохимиялық, медициналық, фармацевтикалық талдауда қолдану мүмкіншілігі бар. Вольтамперометрия заттардың өте аз мөлшерін анықтаудағы ең қолайлы әдіс деуге болады. Оның артықшылықтарының бірі ретінде бір уақытта бірнеше компонентті анықтау мүмкіншілігін айтуға болады.

14.5.1 Полярографиялық анализ

Полярографиялық анализді ең алғаш чех ғалымы Ярослав Гейровский 1922 жылы ұсынған Полярографиялық анализде катод ретінде тамшылап тұрған сынап электроды қолданылады. Тамшылы сынап электроды дегеніміз сыртқы диаметрі 3–7мм, ішкі диаметрі – 0,05– 0,1мм болатын шыны капиллер арқылы алынатын Hg – тамшысы. Капиллярдан 2–7 сек аралығында сынап тамшылап ағып тұрады. Әрбір капиллярдың өзіне тән ерекшелігі, яғни сипаттамасы болады. Мысалы; 1) тамшылау жылдамдығы: m өлшем бірлігі, г/сек, яғни 1 секундта ағып өтетін Hg–тың мөлшері деген сөз; 2) тамшылау периоды: t , сек 10-15 тамшының пайда болып, үзіліп түсу уақытын анықтап, осы уақытты тамшы санына бөліп, тамшылау периодын анықтайды. Тамшылау периоды ерітіндінің потенциалына байнанысты болады. Сынап тамшысының массасын (10-15 тамшысы) аққан уақытына бөліп, сынаптың тамшылау жылдамдығын анықтайды.

Басқа электродтарға қарағанда, тамшылы сынап электродының бірқатар ерекшеліктері бар:

1) Сынаптың тамшылап тұруы электрохимиялық процестің үнемі жаңарып тұратын таза электрод бетінде жүруін камтамасыз етеді.

2) Сынап электродында H_2 жоғары кернеумен бөлінеді, сол себепті сынап электродында электртерістігі жоғары металдарды анықтауға және олардың қасиеттерін зерттеуге болады.

3) Сынап электродына оң потенциалды да беруге болады. Сынаптың тотығу потенциалы ерітінді табиғатына байналысты +0,4В жуық болады. Яғни сынап электродында кейбір тотығу және көптеген тотықсыздану реакцияларын зерттеуге болады.

4) Анықталатын зат электродта өте аз мөлшерде тотықсызданады да, оның ерітінді көлеміндегі концентрациясы өзгермейді десе де болады. Сондықтан бір ерітіндіден бірнеше (ондаған) полярографиялық толқынды алуға болады.

Сонымен, сулы ерітінділерде тамшылы сынап электродын +0,4 ÷ -2,6В потенциал аралығында электрохимиялық процестерді зерттеуге болады.

Осы айтылғандардан, сынап электродының ешқандай кемшілігі жоқ екен деп ойлап қалуға болмайды. Сынап, электродының мынадай кемшіліктері де бар: 1) Оң потенциалдың жоғары мәнінде Hg – тотығуы байқалады; 2) Hg – электродында электродтық процестерді жоғары температурада зерттеуге болмайды, яғни зерттеуді 80°-тан төмен температурада ғана жүргізуге болады.

Полярографиялық анализде вольтамперлік қисықтар алынады. Сондықтан полярографиялық анализді вольтамперометриялық әдістің бір түрі ретінде қарастырады.

14.43-суретте полярографиялық құрылғының ринципиальды сызбасы мен қарапайым полярографиялық ұяшық берілген.

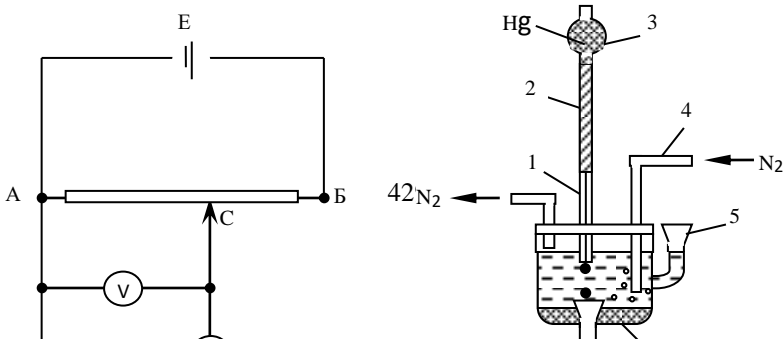
Электродтарға сырттан берілетін кернеу катодты және анодты поляризациялауға жұмсалады:

$$E = E_a - E_k + iR$$

бұндағы iR – ерітінді кедергісі, E_a – анодты, E_k – катодты потенциал.

Полярографияда қолданылатын бір электрод поляризацияланбайтын болғандықтан, оның потенциалы тұрақты болады.

$$E = const - E_k + iR \text{ немесе } E = E_a - const + iR.$$



а)

б)

14.43-сурет. Полярографиялық құрылғының принципиялыды сызбасы (а) және қарапайым полярографиялық ұяшық (б):

а) ЭҰ – электролиттік ұяшық; Е – тұрақты ток көзі; АБ – калибрленген кедергі; С – тұйықтағыш; V – вольтметр; Г – гальванометр.

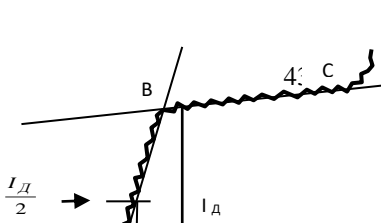
б) 1. шыны капилляр; 2. полиэтилен түтік; 3. сынап құйылған резервуар; 4. газ үрлейтін түтік; 5. ерітіндіні ауыстыратын воронка; 6. ыдыс түбіне құйылған сынап.

Индикаторлы электродта пайда болатын токтың мөлшері $10^{-6} - 10^{-5}A$ шамасында болады. Ерітінді кедергісін iR күшті электролиттер қосып азайтуға болады. iR – дің мәні өте аз шама, ол $10^{-3} - 10^{-2}$ сәйкес болады. Сондықтан оны ескермеуге де болады. Олай болса, $E = const - E_k$ немесе $E = E_a - const$, яғни сырттан беретін кернеу тек катодтың немесе анодтың потенциалын өзгертуге кетеді.

Полярографиялық «ток – потенциал» қисығын алу үшін индикаторлы электродқа берілген потенциалды өзгерте отырып, токтың өзгеруін гальванометрді қолданып бақылайды. Ток күші мен потенциалдың арасындағы байланысты көрсететін полярографиялық қисықты вольтамперлік немесе поляризациялық қисық, полярограмма немесе полярографиялық толқын деп атайды (14.43-сурет). Оның жалпы түрі мынадай болады. Алғашында кернеуді қосқанда жүйеден ток өтпейді: OA бөлігі.

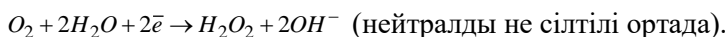
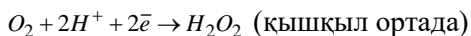
Екінші электродпен салыстырғандағы анықтайтын заттың тотықсыздану потенциалының мәніне жеткенде ток өсе бастайды (AB бөлігі). Потенциалды одан әрі өзгерткенде, ток алғашында өседі де, содан соң тұрақты болып қалады (BC).

$I, \mu A$

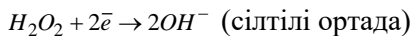
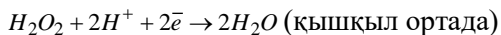


14.43-сурет.
Полярограмма және
оның сипаттамалары

Қалдық ток. Полярографиялық қисықтың OA – бөлігін қалдық ток деп атайды. Бұл бөлікте анықтайтын зат электрохимиялық реакцияға қатыспайды, пайда болған токтың мәні өте аз. Қалдық ток екі құрамнан тұрады. Біріншісі – ерітіндіде берілген потенциалдарда тотықсызданатын қоспалармен анықталатын Фарадей тогы. Өте таза ерітінділерде де жүретін қоспаның бірі – еріген оттегі. Ауамен қаныққан ерітіндідегі оттегінің мөлшері $\sim 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л болады. Оттегі тамшылы сынап катодында екі сатымен тотықсызданады. Бірінші сатысы асқын тотыққа дейін тотықсыздануы:



Екінші сатысы асқын тотықтың су не гидроксид ионына дейін тотықсыздануы:



Оттегінің тотықсыздануы нәтижесінде 2-полярографиялық толқын пайда болады, біріншісі $+0,1 \div 0,0V$, екіншісі $-0,9 \div -1,0V$ те басталады (14.44-сурет). Анықтайтын зат иондарына сәйкес дұрыс полярографиялық толқын алу үшін ерітіндідегі оттегін жою керек. Ол үшін ерітіндіден 10–15 минуттай инертті газ жіберіп (азот, аргон, гелий) үрлейді.



Егер ерітінді ортасы нейтралды не сілтілі болса, ерітіндіге қатты сульфит салып, O_2 – байланыстыруға болады. $2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$. 100 мл ерітіндіге салынған 0,1 г Na_2SO_3 5 минут ішінде O_2 – толық жояды. Қалдық токтың екінші құрамы конденсаторлы ток. Бұл қос электрлік қабатты зарядтауға кететін ток, яғни үнемі жаңарып тұратын сынап электродының бетінде қос электрлік қабатын құруға жұмсалатын зарядталған иондар электродтың беткі қабатында разрядталмайды. Олар тек қос электрлік қабатын не конденсаторды түзеді. Электродқа беретін теріс потенциал артқанда конденсаторлы токтың да мәні артады. Сонымен қалдық тоғы i_r ; Фарадей тогы – i_f және конденсаторлы – i_c токтардан тұрады: $i_r = i_f + i_c$.

Қалдық токтың мәні $10^{-7}A$ шамасында болады, сондықтан анықтайтын заттың концентрациясы аз болса ($\sim 10^{-5}$ моль/л) бұл токты еске алу керек.

Қаныққан ток. Полярографияда анықтайтын заттың концентрациясын қаныққан токтың мәнін өлшеп табады. Полярографиялық қисықта қаныққан ток электродтың беткі қабатына иондардың келу жылдамдығы оның тотықсыздану жылдамдығына теңескенде пайда болады. Электродтың беткі қабатына қанша ион келсе, сонша ион толық тотықсызданып кетеді. Қаныққан токты сандық анализде пайдалану үшін оның мәні анықталатын заттың концентрациясына тікелей тәуелді болу керек: $I_n = KC$. Мұндай жағдайды таңдап алу үшін анықтайтын бөлшектердің электродтың бетіне қандай күштердің әсерінен келетінін қарастыру қажет. Негізінде ондай үш күшті қарастыруға болады: 1) Миграция – иондардың

электродқа электростатикалық күш нәтижесінде тартылуы. Электродқа оған қарама-қарсы зарядталған кез келген иондар тартылады. Миграция күшін жою үшін анықтайтын ерітіндіге көп мөлшерде (~ 100 есе артық) индифферентті электролит құяды. Мұндай электролитті полярографияда фон деп атайды. Егер электродтың бетіне тартылған иондар берілген потенциалда разрядталмаса (индифферентті) оның электродтың зарядына сәйкес мөлшері электродтың бетінде қалады да, басқа иондар әрмен қарай ерітіндіден электродқа тартылмайды. Сондықтан фон қатысында анықтайтын иондардың электродқа миграция күші нәтижесінде тартылуы болмайды. 2) Конвекция – иондардың электродқа араласу күшінің нәтижесінде келуі. Бұл күшті жою үшін полярографияда ерітіндіні араластырмай және t° -ны тұрақты етіп ұстайды. 3) Диффузия – иондардың электродқа концентрациялардың айырымы нәтижесінде келуі. Диффузия жылдамдығы анықтайтын ионның ерітіндідегі (C) және электродтың беткі қабатындағы (C^o) концентрациялар айырымына тікелей пропорционалды, яғни диффузия жылдамдығы $\approx (C_{Ox} - C^o_{Ox})$.

Полярографияда миграция және конвекция күштері жойылатындықтан, иондар электродтың беткі қабатына тек диффузия күші нәтижесінде келеді, бұл біріншіден. Екіншіден $i = K(C_{Ox} - C^o_{Ox})$ екені белгілі. Қаныққан токқа жеткенде $C^o_{Ox} \rightarrow 0$ -ге ұмтылады, яғни $I = KC_{Ox}$. Бұдан қаныққан диффузиялы токтың мәні разрядталатын бөлшектердің ерітіндідегі концентрациясына пропорциональды екенін көруге болады.

Диффузиялық токтың мәні сынап тамшысының массасына және бір тамшының пайда болу уақытына байланысты болады. Бұл байланысты Илькович теңдігі арқылы көрсетсек:

$$I = 605 H n h D^{1/2} H m^{2/3} H t^{1/6} H C_{Ox}$$

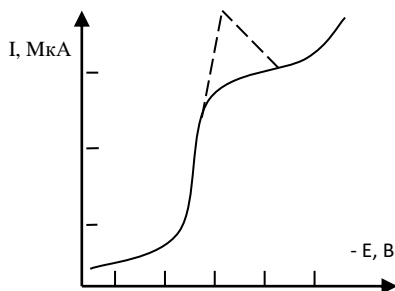
Бұндағы: I – қаныққан диффузиялық ток; C – электррактивті бөлшектің концентрациясы, ммоль/л; n – электрохимиялық реакцияға қатысатын электрондар саны. D – анықтайтын бөлшектің диффузиялық коэффициенті, см²/сек; m – сынап тамшысының массасы, мг/с; t – бір тамшының пайда болу уақыты, с; $m^{2/3} H t^{1/6}$ – капиллярдың сипаттамасы. Илькович

теңдігінен қаныққан токтың капиллярдың сипаттамасына тікелей тәуелді екенін көруге болады. Яғни капиллярдың сипаттамасы өзгерсе қаныққан токтың мәні де өзгереді. Диффузиялық коэффициенттің мәні ерітінді құрамына байланысты болады. Ерітінді құрамы өзгерсе, оның тұтқырлығы және диффузияға ұшырайтын бөлшектердің құрамы өзгереді.

Сондықтан полярографиялық анализде қаныққан токтың мәні тек қана анықтайтын бөлшектердің концентрациясына тәуелді болуы үшін диффузиялық коэффициент пен капиллярдың сипаттамасы өзгермейтін жағдай жасау қажет. Кей жағдайда вольтамперлік қисықтың қаныққан токқа ауысқан жерінде токтың күрт өсуі байқалады, бұны полярографиялық максимум деп атайды (14.45-сурет).

Полярографиялық максимумның пайда болу себебі ретінде:

- сынаптың беті біркелкі поляризацияланбауын;
- сынап тамшысы айналасындағы ерітіндінің тамшы қозғалысына байланысты араласуын (яғни анықтайтын ионның электрод бетіне келу жылдамдығының артуын) айтуға болады.

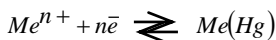


Полярографиялық максимумды жою үшін ерітіндіге органикалық беттік активті заттардың (БАЗ) аз мөлшерін қосады. Мысалы: желатин, агар-агар, столярлы клей, тағы басқалары.

Полярографиялық толқын теңдігі

Бұл теңдікті қисықтың АВ бөлігін (14.43-сурет) қолданып қорытып шығаруға болады. Бұл бөлікте Hg – электродының потенциалы мен ток күші бір-біріне байланысты екенін көруге болады. Потенциал теріс мәнге ауысқан сайын ток күші артады.

Егер электродта металл ионы тотықсызданса және бұл процесс қайтымды болса, электрохимиялық реакцияны былай жазуға болады:



$Me(Hg)$ – металл амальгамасы. Егер бұл реакцияның жылдамдығы металл иондарының электрод бетіне тасымалдану жылдамдығына тең болса, онда ток күшінің мәні тотықсызданатын бөлшектердің концентрациясына тәуелді болады. Бұл жағдайда AB – бөлігінің кез келген нүктесіне сәйкес

$$\text{потенциал: } E = E_0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg C_{Ox}^O / C_{red}^O$$

Нернст теңдігімен анықталады.

Бұндағы: $C_{Ox}^O; C_{red}^O$ - тамшылы сынап электродының беткі қабатындағы анықтайтын ионның тотыққан және тотықсызданған түрлерінің концентрациялары.

Полярографиялық толқынның AB бөлігінде $i = K(C_{Ox} - C_{Ox}^O)$ ал қаныққан токтың мәні $I = KhC_{Ox}$. Осы теңдіктерден: $C_{Ox} = I / K$;

$$\text{ал } C_{Ox}^O = C_{Ox} - i / K = I / K - i / K = \frac{I - i}{K}.$$

Екінші жағынан, полярографиялық толқынның кез келген нүктесінде ток күші заттың тотықсызданған түрінің концентрациясына тікелей пропорционалды: $i = K_1 C_{red}^O$, бұдан

$$C_{red}^O = \frac{i}{K_1}. \text{ Енді } C_{Ox}^O; C_{red}^O \text{ мәндерін Нернст теңдігіне қойып}$$

$$\text{мынадай теңдік алсақ: } E = E^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg K_1 / K + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{I - i}{i}. K,$$

K_1 – анықтайтын заттың тотыққан және тотықсызданған түрлеріне сәйкес Илькович константалары.

$$K = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

$$K_1 = 605 \cdot n \cdot D_1^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

D – депполяризатордың тотыққан түрінің, ал D_1 – депполяризатордың тотықсызданған түрінің диффузиялық коэффициенттері. Яғни, басқаша айтқанда D_1 – металл

атомдарының сынаптағы, ал D – металл иондарының ерітіндідегі диффузиялық коэффициенттері.

$$E = E^o + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \sqrt{\frac{D_1}{D}} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{I-i}{i}$$

Полярографиялық толқындағы қаныққан токтың жартысына ($i=I/2$) сәйкес нүктені жартылай толқын потенциалы деп атайды.

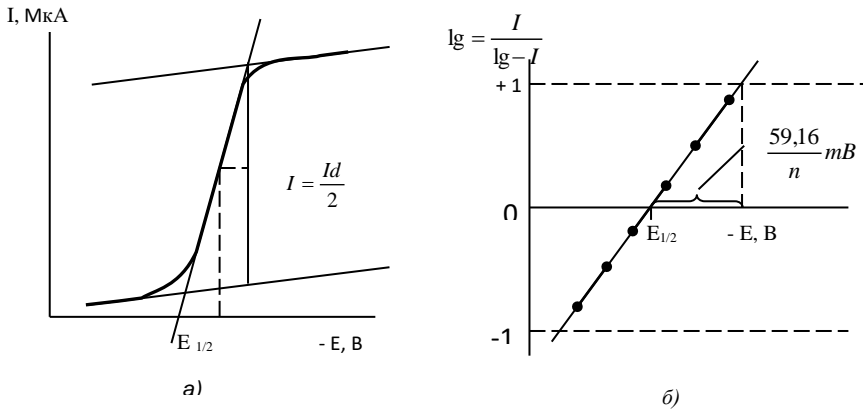
$$E_{1/2} = E^o + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \sqrt{\frac{D_1}{D}} .$$

Жартылай толқын потенциалының мәні депполяризатор концентрациясына да, ток күшіне де тәуелді емес.

Сонымен полярографиялық толқын теңдігі:

$$E = E_{1/2} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{I-i}{i} .$$

Оны график түрінде былай көрсетуге болады (14.47-сурет).

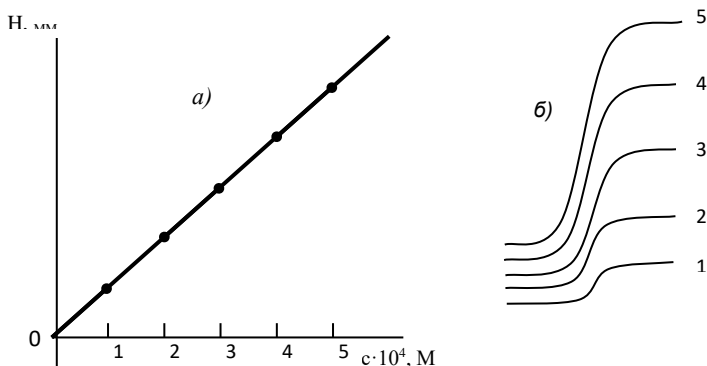


14.47-сурет. Жартылай толқын потенциалын полярограммадан (а) және полярографиялық толқын теңдігі (б) бойынша анықтау

$E_{1/2}$ – жартылай толқын потенциалын сапалық анализде қолданады. Сандық полярографиялық анализді әртүрлі әдістермен жүргізуге болады. Полярографиялық жолмен заттың $10^{-3} - 10^{-6}$ моль/л мөлшерін анықтайды.

1) Градуирлеу графигін қолдану әдісі.

Бұл әдісте анықтайтын концентрацияны өлшенген диффузиялық токтың мәнінен градуирлі графикті қолданып табады. Градуирлі график алу үшін бірнеше стандартты ерітінді дайындап, олардың полярографиялық қисығын алады (14.48-сурет, а)). Әр концентрацияға сәйкес диффузиялық токтың мәнін табады. Содан соң абсцисса өсіне концентрацияның мәнін, ал ордината өсіне әр концентрацияға сәйкес диффузиялық токтың мәнін салып, *диффузиялық ток – концентрация* графигін алады. Бұл график координат осінің О – нүктесінен өтетін түзу сызық (14.48-сурет, б)).



14.48-сурет. Стандартты ерітінділерді қолданып концентрацияны анықтаудың градуирленген графигі

2) Стандартты ерітінді әдісі. Бұл әдіс анализдейтін заттың концентрациясын оның диффузиялық тоғын концентрациясы белгілі стандартты ерітіндінің ($C_{ст}$) диффузиялық тоғымен салыстырып табады. Ол үшін екі ерітіндінің поляризациялық қисығын бірдей жағдайда алады, яғни: бірдей капилляр, бірдей фон, $t^0 = const$ және гальванометрдің сезімталдығы да тұрақты болуы қажет. $C_{ст}$ -ға сәйкес диффузиялық ток – I_{cm} , ал C_x –қа сәйкес диффузиялық ток – I_x болса, онда $C_x = I_x h C_{cm} / I_{cm}$.

3) Стандартты қосу әдісі.

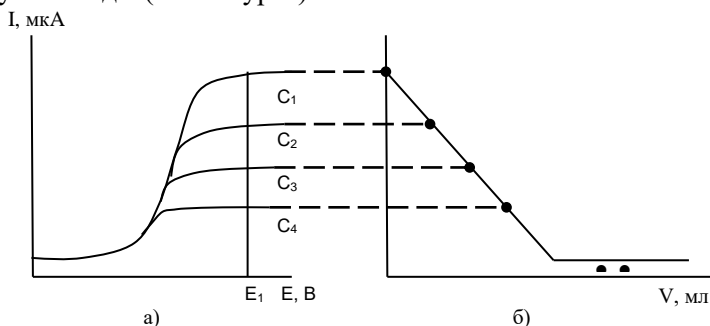
Алдымен анализдейтін ерітіндінің полярографиялық қисығын алады, содан соң осы ерітіндіге концентрациясы белгілі анықтайтын заттың қаныққан токты екі есе арттыратындай мөлшерін қосып, екінші поляризациялық

қисықты алады. Бұл жағдайда алғашқы қаныққан токтың мәні (I) қосылған стандарттың концентрациясына (ΔC) пропорционалды (ΔI) өседі. Осындай $\Delta I/I = \Delta C/C$; $C = \Delta C I / \Delta I$ – анықтайтын заттың концентрациясын табады.

Полярграфиялық анализді жүргізу үшін әртүрлі полярографтар ППТ–1, ПУ–1 қолданады.

14.5.2 Амперометриялық титрлеу әдісі

Амперометриялық титрлеу әдісі – бұны анализдің титрлеу әдісі деп те немесе полярграфиялық әдістің бір түрі деп те айтса болады. Амперометриялық әдіс – ток күшінің ерітіндідегі электрохимиялық реакцияға қатысатын иондар концентрациясына тәуелділігіне негізделген. Амперометриялық титрлеу мен полярография арасындағы байланысты былай көрсетуге болады (14.49-сурет).



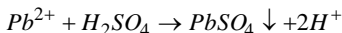
14.49-сурет. Электрәктивті заттың $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ концентрацияларына сәйкес вольтамперограммалары (а) және (б) электродтық потенциалдың E_1 мәніндегі осы заттың амперометриялық титрлеу қисығы

Амперометриялық титрлеуде әртүрлі реакциялар қолданылады: 1) тұндыру реакциялары, мысалы: калий ферроцианидімен титрлеу; 2) тотығу-тотықсыздану реакциясы, мысалы: ванадат иондарын екі валентті темір иондарымен титрлеу; 3) комплекс түзу реакциялары, мысалы: Ca^{2+} ионын натрийдің этилендиаминтетраацетаты (ЭДТА) – ерітіндісімен титрлеу.

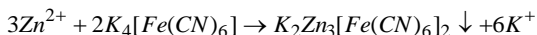
Амперометриялық әдісте электрохимиялық реакцияға анықталатын реагент пен титранттың біреуінің қатысуы

жеткілікті. Осыған байланысты әртүрлі титрлеу қисықтарын алуға болады.

Егер электрохимиялық реакцияға анықталатын ион қатысатын болса, титрант қосқан кезде тұнба немесе нашар диссоциацияланатын заттар түзіліп, анықталатын зат концентрациясы кемиді. Осыған байланысты I – күші де кемиді (14.50-сурет (а)). Мысалы:

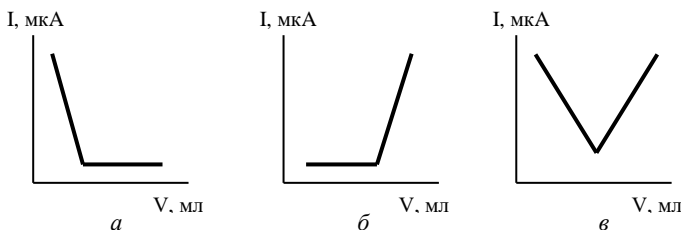
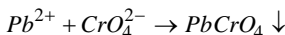


Анықталатын ион электродта тотығу-тотықсыздану реакциясына қатыспайтын жағдайда электродта тотығып немесе тотықсызданатын титрант қолданылады. Мысалы:



Бұл жағдайда титрлеу қисығының түрі төмендегідей болады (14.50-сурет (б)).

Кейде анықталатын ионда, титрантта электрохимиялық реакцияға қатысуы мүмкін. Бұндай жағдайда ток күші алдымен кемиді де, эквиваленттік нүктеден кейін ток күші қайтадан өсе бастайды (14.50-сурет (в)). Мысалы,



14.50-сурет. Амперметрлік титрлеу қисықтарының мүмкін болатын формалары: а) анықталатын ион экстрактивті, б) титрант экстрактивті және в) анықталатын ионда, титрантта экстрактивті

14.6. Экстракция

Экстракция деп заттың екі өзара араласпайтын еріткіштердің арасында таралу процесін айтады. Бұл процесс әрекеттесуші массалар заңымен сипатталатын қайтымды процесс. Тепе-теңдік екі араласпайтын сұйықтардың, яғни екі

фаза арасында жүргендіктен ол гетерогенді тепе-теңдікке жатады. Әдетте араласпайтын сұйықтың біреуі су, екіншісі – органикалық еріткіш. Көптеген органикалық сұйықтар сумен араласпайды. Осындай сұйықты суға қосқанда екі қабат пайда болады. Егер органикалық сұйықтың тығыздығы судың тығыздығынан үлкен болса, онда ол төменгі қабатта орналасады, ал керісінше органикалық сұйықтың тығыздығы судың тығыздығынан кем яғни, аз болса, бұл сұйық судың үстіне шығып жоғарғы қабат түзеді. Таңдап алған органикалық еріткішті судың ерітіндісімен шайқағаннан кейін оның тамшылары тез қосылып бөлек қабат түзуі қажет. Екі қабатқа тез бөліну органикалық сұйық пен судың тығыздықтарының қатынасына байланысты. Салыстырмалы тығыздық (сал. тығ.) бірден анағұрлым көп не кем болуы керек.

Металдардың координациялық қосылыстарын экстракциялауға ауыр еріткіш ретінде кең хлороформ CHCl_3 (сал. тығ. 1,49) және төртхлорлы көміртегі CCl_4 (сал. тығ. 1,59) қолданылады. Әдетте жеңіл еріткіштер болып бензол C_6H_6 (сал. тығ. 0,88), диэтилді эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (сал. тығ. 0,71) есептеледі. Көптеген заттарды экстракция жолымен бөлуде қолданылатын жақсы еріткіш қатарына метилизобутилкетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (сал. тығ. 0,80) жатады.

Суда еріген заттың сумен араласпайтын органикалық еріткішке ауысуы: а) экстракцияланатын қосылыс органикалық еріткіште суға қарағанда жақсы ерісе; б) экстракцияланатын қосылыс зарядталмаған болса; в) оның молекуласының мөлшері үлкен болса басым жүреді.

Экстракциялану жүйелеріндегі тепе-теңдікті Нернст-Шиллов таралу заңы және әрекеттесуші массалар заңымен сипаттауға болады. Фазалар түйіскенде заттың бір фазадан екінші фазаға ауысуы байқалады. Бір фазада заттың концентрациясы көбейеді, екіншісінде – азаяды. Концентрациялардың белгілі бір қатынасында динамикалық тепе-теңдік орнайды:

$$A_{\text{cy}} \leftrightarrow A_{\text{орг}}$$

Тепе-теңдік константасы:

$$K_D^C = \frac{[A]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{cy}}}$$

K_D^C – концентрациялық таралу константасы деп аталады, $[A]_o$ және $[A]_{cy}$ – заттың органикалық еріткіштегі және судағы тепе-теңдік концентрациялары.

Таралу константасы экстракцияланатын зат пен еріткіштердің табиғатына және температураға тәуелді. Жиі K_D^C мәні жуық мәнмен заттың әр еріткіштегі ерігіштігінің қатынасымен анықталады. Мысалы, иодтың судағы ерігіштігі 0,034 г/100мл, ал төртхлорлы көміртегіндегі ерігіштігі 2,905 г/100мл, осыдан иодтың таралу константасы $K_D^C = 2,905/0,034 = 85,44$.

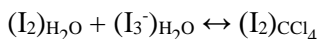
Экстракция екі фазада жүретін полимеризациялану, сольваттану, ионизациялану т.б. процестермен қабаттасуы (қиындауы) мүмкін. Сондықтан тәжірибеде екі фазадағы заттың жалпы концентрацияларының қатынасына тең концентрациялық таралу коэффициентін пайдаланған жөн:

$$D_c = C_{A(o)} / C_{A(cy)}$$

себебі таралу константасы (K_D^C) А затының тек белгілі бір түрінің таралғанын көрсетеді. Мысалы, бос түріндегі иодтың су мен төртхлорлы көміртегінің арасында таралу тепе-теңдігі таралу константасымен сипатталады:



Егер судағы ерітіндіде бос иодпен қатар иодид-иондары жүрсе, онда су фазасында иодтың екі түрі де жүреді – I_2 және I_3^- , ал органикалық фазада оның тек бір түрі – I_2 болады. Сондықтан тепе-теңдік былай жазылады



Бұл тепе-теңдік таралу коэффициентімен сипатталады:

$$D_C = \frac{[I_2]_{CCl_4}}{[I_2]_{H_2O} + [I_2]_{H_2O}}$$

Экстракциялау процесінің тағы бір сандық сипаттамасы заттың органикалық фазадағы мөлшері мен оның жүйедегі жалпы мөлшерінің қатынасына сәйкес экстракциялану дәрежесі:

$$R = \frac{Q_{(o)}}{Q_{(cy)} + Q_{(o)}}$$

$Q_{(o)}$, $Q_{(cy)}$ – заттың органикалық фазадағы және судағы мөлшерлері.

Экстракциялану дәрежесін әдетте үлеспен не пайызбен белгілейді:

$$R, \% = \frac{Q_{(o)}}{Q_{(cy)} + Q_{(o)}} \cdot 100$$

Егер заттың мөлшерін концентрация мен көлем арқылы белгілесек:

$$Q_{(o)} = C_{A(o)} \cdot V_{(o)}; Q_{(cy)} = C_{A(cy)} \cdot V_{(cy)}$$

$$R, \% = \frac{C_{A(o)} \cdot V_o}{C_{A(cy)} \cdot V_{cy} + C_{A(o)} \cdot V_o} \cdot 100 \quad (14.7)$$

(14.7) теңдігін алымын да, бөлімін де $C_{A(cy)} V_o$ көбейтіндісіне бөліп, осы теңдіктің таралу коэффициентімен байланысын алуға болады:

$$R, \% = \frac{D_C \cdot 100}{D_C + \frac{V_{cy}}{V_o}} \quad (14.8)$$

Егер $V_{cy} = V_o$ болса, онда $R, \% = \frac{D \cdot 100}{D + 1}$

Сол сияқты таралу коэффициентінің мәнін пайдаланып заттың судағы қалған мөлшерін де (x) табуға болады:

$$x = \frac{Q_{cy}}{Q_o + Q_{cy}} = \frac{C_{A(cy)} \cdot V_{cy}}{C_{A(o)} \cdot V_o + C_{A(cy)} \cdot V_{cy}} = \frac{1}{D_C \cdot \frac{V_o}{V_{cy}} + 1}$$

Көбінесе бір-ақ рет экстракциялағаннан судағы зат органикалық фазаға түгел ауыспайды. Сондықтан бірінші экстракциядан кейін органикалық фазаны бөліп алып, сулы ерітіндіні органикалық еріткіштің жаңа үлесімен шайқайды. Бұл процедураны бірнеше рет қайталауға болады. Заттың оны “n” рет еріткіштің жаңа үлесімен экстракцияланғаннан кейінгі суда қалған бөлігі:

$$x = \frac{1}{(D \cdot \frac{V_o}{V_{cy}} + 1)^n}$$

Экстракциядан кейін қалған заттың бөлігін бір деп алып, айырымды 100-ге көбейтсек “n” рет экстракциялағаннан кейінгі экстракциялау дәрежесін (R%) табамыз:

$$R, \% = 100 \cdot \left[1 - \frac{1}{(D \cdot \frac{V_o}{V_{cy}} + 1)^n} \right] \quad (14.9)$$

(14.9) теңдікті пайдаланып экстракциялау: а) бір рет органикалық еріткіштің үлкен көлемін алғанда, немесе б) оны бөліктерге бөліп бірнеше рет пайдаланған тиімді ме, соны бағалауға болады.

Мысалы, заттың таралу коэффициенті $D = 25$, $V_{cy} = 100$ мл, $V_o = 60$ мл:

1) 60 мл органикалық еріткішпен бір рет экстракцияласа:

$$R, \% = 100 \cdot \left[1 - \frac{1}{(25 \cdot \frac{60}{100} + 1)} \right] = 93,8\%$$

2) органикалық еріткішті екіге бөліп екі рет экстракцияласа:

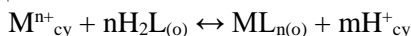
$$R, \% = 100 \cdot \left[1 - \frac{1}{(25 \cdot \frac{30}{100} + 1)^2} \right] = 98,6\%$$

3) органикалық еріткішті 20 мл-ден алып үш рет экстракцияласа:

$$R, \% = 100 \cdot \left[1 - \frac{1}{\left(25 \cdot \frac{20}{100} + 1 \right)^3} \right] = 99,5\%$$

Келтірілген мысалдан экстракцияны органикалық еріткіштің аз үлесімен бірнеше рет жүргізу тиімді екенін көруге болады.

Бейорганикалық ионның комплекстік қосылыс түзіп экстракциялануын қайтымды химиялық реакция деп қарастыруға болады:



Келтірілген реакцияның тепе-теңдік константасын экстракциялану константасы деп атайды – K_{ex} :

$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_{(o)} \cdot [H^+]_{(cy)}^m}{[M^{n+}]_{(cy)} \cdot [H_2L]_{(o)}^n} \quad (14.10)$$

Егер органикалық фазада тек ML_n , ал судағы фазада тек M^{n+} иондары жүрсе жүйенің таралу коэффициенті:

$$D_C = [ML_n]_o / [M^{n+}]_{cy} \quad (14.11)$$

Осыған сәйкес экстракциялану константасын былай жазуға болады:

$$K_{ex} = D_C \cdot \frac{[H^+]_{cy}^m}{[H_2L]_o^n} \quad (14.12)$$

(14.12) теңдіктен:

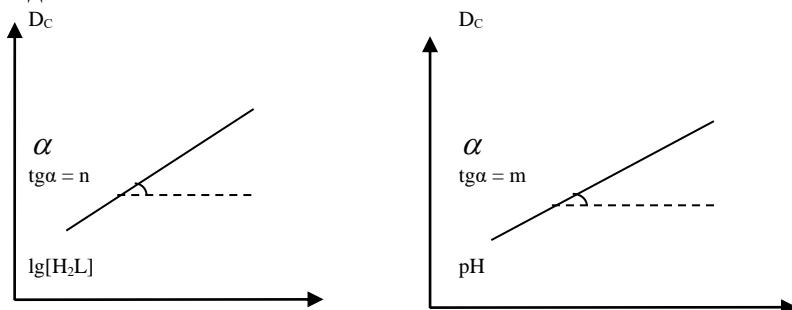
$$D_C = K_{ex} \cdot \frac{[H_2L]_o^n}{[H^+]_{cy}^m} \quad (14.13)$$

Таралу коэффициентінің мәні ерітіндінің рН-на және органикалық фазадағы лигандтың концентрациясына тәуелді.

(14.13) теңдіктің екі жағын да логарифмдесек:

$$\lg D_C = n \lg [H_2L]_o - m \lg [H^+]_{cy} + \lg K_{ex}$$

Егер сутегі иондарының концентрациясын тұрақты етіп ұстап, органикалық фазадағы H_2L концентрациясын өзгертсек $lgD_C = f(lg[H_2L])$ байланысына сәйкес түзудің көлбеу бұрышының тангенсі “n” мәніне тең болады. Егер керісінше $[H_2L]$ тұрақты болып, $[H^+]$ өзгерсе, $lgD_C = f(lg[H^+])$ байланысына сәйкес түзудің көлбеуі бұрышының тангенсі “m” мәніне тең болады.



Осыдан экстракцияланатын қосылыстың құрамын анықтауға болады. Мысалы, мыс иондарын селективті экстракциялайтын оксим H_2L мыспен реагенттің концентрациясы аз болғанда жасыл комплекс, ал реагент көп болғанда қоңыр комплекс түзеді. $lgD_C = f(lg[H_2L])$ байланысының графигінен жасыл комплекске сәйкес “n” мәні бірге тең, ал қоңыр комплекс үшін $n = 2$. Осыдан жасыл комплекстің түзілу реакциясы: $Cu^{2+} + H_2L \rightarrow CuL + 2 H^+$, ал қоңыр комплекстің түзілу реакциясы: $Cu^{2+} + 2H_2L \rightarrow Cu(HL)_2 + 2H^+$.

Жоғарыда келтірілген теңдіктерде бір заттың әртүрлі фазаларда таралуы қарастырылды. Ал екі заттың бөлінуін сипаттайтын мән ол – бөліну коэффициенті. Бөліну коэффициенті бірдей жағдайда анықталған екі А және В заттарының таралу коэффициенттерінің қатынасына сәйкес:

$$K_{A/B} = D_A/D_B$$

Неғұрлым бөліну коэффициентінің мәні үлкен болса, соғұрлым екі заттың бөлінуі толық жүреді. Ең жақсы бөліну $K_{A/B} \gg 1$ және $D_A \cdot D_B \approx 1$ болғанда байқалады.

Екі заттың бөлуін сипаттайтын екінші мән – экстракциялану дәрежелерінің қатынасына сәйкес концентрлену коэффициенті ($S_{A/B}$):

$$S_{A/B} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{D_A \cdot (D_B + \frac{V_{cy}}{V_o})}{D_B \cdot (D_A + \frac{V_{cy}}{V_o})}$$

Егер $V_{cy} = V_o$, болса, онда:

$$S_{A/B} = \frac{D_A \cdot (D_B + 1)}{D_B \cdot (D_A + 1)}$$

Экстракциялық жүйелердің бірнеше жіктелуі бар. Біреуінің негізіне қосылыстардың судағы фазадан органикалық фазаға ауысуына сәйкес реакциялары жатады. Екіншісінің негізіне пайдаланатын органикалық еріткіштің (экстрагент) табиғаты жатады. Мысалы, экстрагенттің қышқылды-негіздік қасиетіне негізделіп экстрагенттерді үш топшаға бөлуге болады:

1. Бейтарапты – эфирлер, кетондар, спирттер;
2. Қышқылды (басқаша катионалмасқыш) – карбон қышқылдары, алкилфосфор қышқылдары, 8-оксихинолин, дитизон;
3. Негізді (анионалмасқыш) – жоғарғы молекулалық аминдер, төрттік аммоний негіздері.

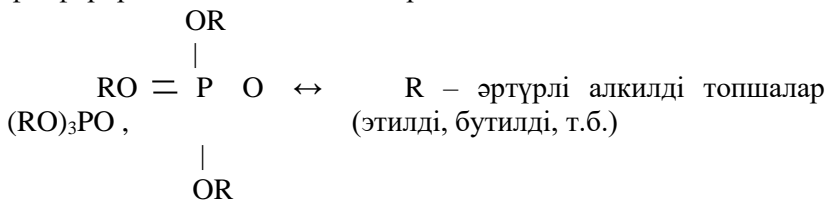
Қышқылдық экстрагенттермен катионалмасу экстракциясы, негіздік экстрагенттермен анионалмасу экстракциясы жүреді.

Экстракциялық жүйелерді экстракцияланатын қосылыстардың табиғатына қарап та бөлуге болады:

1. Координациялы-сольватталмаған бейтарапты қосылыстардың экстракциясы. Бұл қосылыстарға көбінесе ковалентті байланысы бар қосылыстар, мысалы $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 , $AsCl_3$, $SbCl_3$, $GeCl_4$, OsO_4 , I_2 , Br_2 т.б. жатады. Бұл қосылыстардың экстракциялануының негізіне олардың полярлығы аз органикалық еріткіштерге үлкен ұқсастығы, соған байланысты бұл еріткіштерде жақсы еритіндігі жатады. Экстрагент пен экстракцияланатын қосылыстың арасында химиялық реакция жүрмейді. Осы қосылыстардың судағы ерітіндісін органикалық еріткішпен жанастырса олар ерігіштігі

жақсы органикалық фазаға ауысады. Бұл экстракцияның механизмі физикалық таралуға жатады.

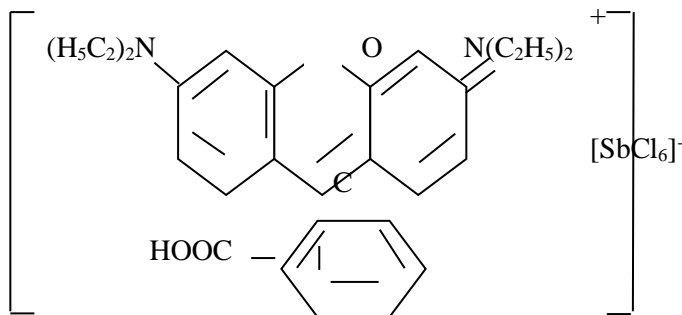
2. Бейтарапты координациялы-сольватталған қосылыстардың экстракциясы. Экстракцияланатын қосылыстардың жалпы формуласы $MX_nS_m^-$, S – экстрагент, X – Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ т.б. Экстрагенттер ретінде күшті сольваттандыратын заттар пайдаланылады. Мысалы, фосфорорганикалық қосылыстар:



Осы топты қосылыстардың ең жиі қолданылатыны үшбутилфосфат (ҮБФ): (C₄H₉O)₃PO. Бұл қосылыстардың жоғары зарядты катиондармен координациялану себебі-күшті полярлы $\geq \text{P} = \text{O}$ байланысы болуында. Бұл байланыс күшті полярлы болғандықтан оны жарым-жартылай ионды байланыс деп белгілеуге болады $\geq \text{P}^+ - \text{O}^-$. Оттегінде шоғырланған үлкен электронды тығыздық үшалкилфосфаттардың құрамында оттегі бар лигандтармен координацияланатын металл иондарымен координациялы қосылыс түзуіне мүмкіндік береді. Егер мұндай комплекстердің құрамында комплексті бейтараптындыратын аниондар болса, онда экстракция жоғары дәрежеде жүреді. Мысалы, Mo(VI), U(VI), Th(IV), Zr(IV), Ce(IV), La(III), т.б. иондар, MoO₂Cl₂(ҮБФ)₂, UO₂(NO₃)₂(ҮБФ)₂, Th(NO₃)₂(ҮБФ)₂, т.б. комплекстер түрінде жақсы экстракцияланады. Мұндай экстракцияны сольватты механизммен жүретін экстракция деп атайды.

3. Сольваттанбаған иондық жұптардың (иондық ассоциаттардың) экстракциясы. Бұл экстракцияның негізіне иондық жұптардың [B⁺][A⁻] пайда болып, екі фазаның арасында таралуы жатады. Бұл жұптардың катиондарына төртфениларсоний As(C₆H₅)₄⁺, төртфенилфосфоний P(C₆H₅)₄⁺, төрттік аммоний негіздері NR₄⁺ сияқты ірі органикалық катиондар жатады. Сонымен қатар, оларға қышқылдық ортада

RNH_3^+ , R_2NH_2^+ , R_3NH^+ катиондары түрінде жүретін аминдер және қышқылдық ортада катиондар түзетін органикалық бояғыштар да жатады. Аниондар ретінде ірі MnO_4^- , ReO_4^- , ClO_4^- иондары, әсіресе комплекстік аниондар FeBr_4^- , AuCl_4^- , GaCl_4^- , SbCl_6^- , SiF_6^{2-} т.б. пайдаланылады. Мысалы, сурьма(V) мен 8-оксихинолиннің экстракциясы. Қышқылдық ортада 8-оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_6\text{ONH}_2^+$ катион түзіп протондалады. Бұл катион сурьманың комплекстік анионымен SbCl_6^- органикалық еріткіште (бензол, толуол) экстракцияланатын иондық ассоциат береді $[\text{C}_9\text{H}_6\text{ONH}_2]^+[\text{SbCl}_6]^-$. Не $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ катионының қатысында MnO_4^- анионы органикалық фазаға $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+[\text{MnO}_4]^-$ иондық жұбы түрінде ауысады. Егер катион ретінде органикалық бояғышты родамин С алынса:



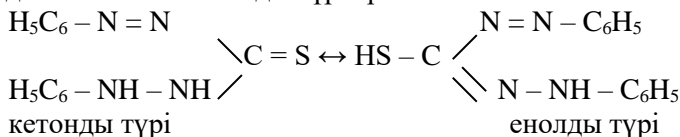
онда органикалық қабатқа сурьманың боялған ассоциаты ауысады.

4. Ішкі комплексті (хелатты) қосылыстардың экстракциясы. Металл иондарын экстракциялауға осы иондарды тұрақтылығы жоғары және мөлшері үлкен бейтарап хелатты комплекстерге байланыстыру әдісі кең тараған. Бұл қосылыстар полярлы емес еріткіштерде жақсы ериді, ал суда ерімейді. Әдетте металл иондарын экстракциялауға реагент ретінде көпдентатты лигандтар қолданылады. Экстракциялау әдісінде экстрагенттің құрамына кіретін бұл реагенттерді экстракциялық реагенттер деп атайды. Экстракциялық реагенттер судағы ерітіндіде жарым-жартылай, комплекстүзгіш металл иондарымен бейтарап комплекс беретін аниондарға диссоциацияланады. Алынған комплекстер полярлығы төмен

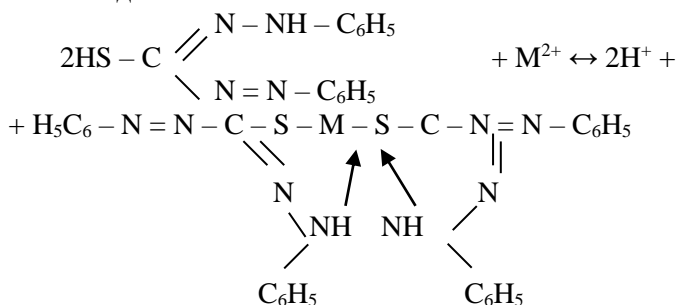
органикалық еріткіштермен (мысалы, бензол, хлороформ, төртхлорлы көміртегі т.б.) экстракцияланады. Кең қолданылатын экстракциялық реагенттерге дитизон, 8-оксихинолин, диэтилдитиокарбаминат, купферон т.б. жатады.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) көкшіл-қара зат, көптеген органикалық еріткіштерде ериді. Аналитикалық химияда дитизонның хлороформдағы не төртхлорлы көміртегіндегі ерітіндісі пайдаланылады. Оның органикалық еріткіш пен судың арасындағы таралу коэффициенті үлкен – $\lg K_D = 4,04$ (CCl_4) және $\lg K_D = 5,3$ ($CHCl_3$). Дитизон суда (50 мг/л) және минералдық қышқылдарда нашар ериді, ал сілтілі ерітінділерде еріп, толық ионизацияланады:

$H_2Dz = HDz^- + H^+$, H_2Dz – дитизон. Оның ионизациялану константасы $pK_a = 4,49$. Екінші протонның бөлінуі $pH > 12$ болғанда ғана жүреді. Дитизон дифенилтиокарбодизон түзіп жеңіл тотығады. Дитизонның реакцияласа алатын екі түрі болады: кето- және енолды түрлері:



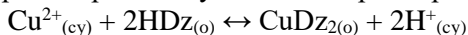
Қышқылды, бейтарап және әлсіз негіздік ортада дитизон енолды түрінде жүреді де, әлсіз бір негізді қышқылдық қасиеті көрсетеді – HDz . Реакцияласқанда күкіртпен байланысқан сутек иондары металл иондарының эквивалентті мөлшерімен орын ауыстырады, сонымен қатар катиондар азотпен координациялы да байланысады:



Дитизонның әр түрлі металл катиондарымен түзетін комплекстерін дитизонаттар деп атайды.

Келтірілген комплекстік қосылыста валенттік және координациялық байланыстар бар, сондықтан мұндай комплекстерді ішкікомплекстік қосылыстар деп атайды, кейде хелаттар дейді.

Дитизонаттар суда ерімейді, бірақ органикалық еріткіштерде (хлороформ, төртхлорлы көміртегі т.б.) ериді. Дитизонаттар түрінде нашар еритін сульфидтер түзетін катиондар экстракцияланады, олар ауыспалы d-элементтер. Дитизонаттардың түзілуі және олардың экстракциялануы комплекстің тұрақтылығына және ерітіндінің қышқылдығына байланысты. Қышқылдықты арттырғанда тек өте тұрақты комплекс беретін иондар экстракцияланады. Мысалы, дитизонатты комплекстерінің тұрақтылығында, соған байланысты экстракциялану константасында айырмашылық бар мыс(II) және мырыш(II) иондарының экстракциялану дәрежелерінің ерітінді рН-на тәуелділігін қарастырайық:



$\text{HDz}_{(\text{o})}$ – дитизонның төртхлорлы көміртегіндегі ерітіндісі:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{CuDz}_{2(\text{o})}] \cdot [\text{H}^{+}_{\text{cy}}]^2}{[\text{Cu}^{2+}_{\text{cy}}] \cdot [\text{HDz}_{\text{o}}]^2} = 10^{10} \quad (14.14)$$

Басқа еріткіште K_{ex} -ның мәні басқа болады. (14.14) теңдіктен:

$$[\text{Cu}^{2+}_{\text{cy}}] = \frac{[\text{CuDz}_{2(\text{o})}] \cdot [\text{H}^{+}_{\text{cy}}]^2}{K_{\text{ex}} \cdot [\text{HDz}_{\text{o}}]^2} \quad (14.15)$$

Мыс дитизонатының экстракциялану дәрежесіне сәйкес теңдікке

$$R, \% = \frac{V_{\text{o}} \cdot [\text{CuDz}_{2(\text{o})}] \cdot 100}{V_{\text{o}} \cdot [\text{CuDz}_{2(\text{o})}] + V_{\text{cy}} \cdot [\text{Cu}^{2+}_{\text{cy}}]}$$

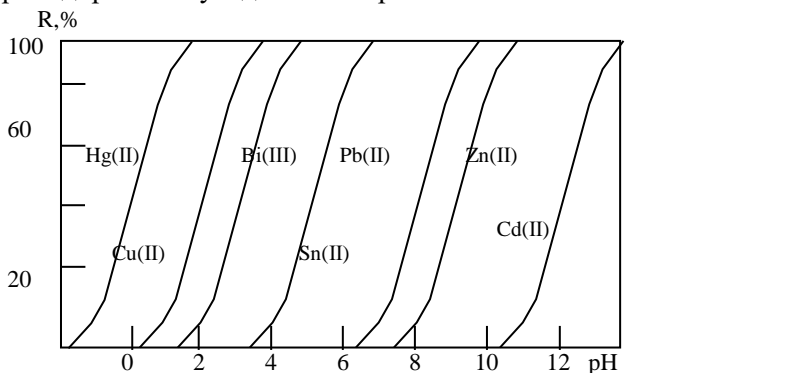
$[Cu^{2+}_{cy}]$ мәнін қойсақ (14.15) және $V_o/V_{cy} = 1/10$ деп алсақ:

$$R, \% = \frac{(1/10) \cdot [CuZ_{2(o)}] \cdot 100}{(1/10) \cdot [CuDz_{2(o)}] + \frac{[CuDz_{2(o)}] \cdot [H^+]^2}{K_{ex} \cdot [HDz_{(o)}]^2}} = \frac{(1/10) \cdot 100}{1/10 + [H^+]^2 / K_{ex} \cdot [HDz_{(o)}]^2} \quad (14.16)$$

(14.16) теңдіктен комплекстің экстракциялану дәрежесінің (R%) мәні ерітіндінің қышқылдығы, комплекстің тұрақтылығымен қатар дитизонның органикалық еріткіштегі концентрациясына да тәуелді екенін байқауға болады. Дитизонның CCl_4 -те қаныққан ерітіндісінің концентрациясы 10^{-3} моль/л. Егер ерітіндінің $pH=1$ ($[H^+] = 10^{-1}$ моль/л) болса, мыс дитизонатының экстракциялану дәрежесі 100% (теория жүзінде):

$$R, \% = \frac{(1/10) \cdot 100}{1/10 + \frac{(10^{-1})^2}{10^{10} \cdot (10^{-3})^2}} = \frac{(1/10) \cdot 100}{1/10 + 10^{-6}} = 100\%$$

яғни мыс иондары толық органикалық қабатқа ауысады. Бұл жағдайда $K_{ex} = 10^2$ тең мырыш дитизонатының 0,1% ғана экстракцияланады. Ол толық экстракциялану үшін ерітіндінің $pH \sim 5$ болу керек. 14.51-суретте тұрақтылығы әртүрлі кейбір металл иондары дитизонаттарының экстракциялану дәрежесінің ерітінді pH -на тәуелділігі келтірілген.



14.51-сурет. Кейбір дитизонаттардың хлороформмен экстракциялану дәрежесінің ерітіндінің pH-на тәуелділігі

Суретте келтірілгендей тұрақтылығы жоғары сынап пен мыстың комплекстері ерітіндінің рН=2 болғанда толық экстракцияланса, тұрақтылығы төмен кадмий дитизонаты ерітіндінің рН 10-нан асқанда ғана экстракциялана бастайды, оның толық экстракциялануы ерітіндінің рН~13 шамасында жүреді. Hg^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} иондарының қоспаларын әртүрлі рН-та дитизонатты комплекстер түрінде экстракциялап бөлуге болады: рН~2 болғанда тек сынап дитизонаты экстракцияланады, басқа иондар сулы ерітіндіде қалады. Сынапты бөліп алғаннан кейін ерітіндінің рН 6-ға жеткізіп экстракцияласа, органикалық қабатқа тек қалайының дитизонаты ауысады; рН~9-да қорғасынның дитизонаты, ал рН~13-те кадмийдің дитизонаты толық экстракцияланады. Егер белгілі рН-та бірнеше ион экстракцияланса, иондардың бір-біріне кедергі әсерін жою үшін бұркемелеуші реагенттерін пайдаланады. Олар, мысалы, кедергі жасайтын иондармен зарядталған комплекс беретін лигандтар. Дитизонмен реакцияласатын мыс(II), никель(II), кадмий(II), сынап(II) иондары қатысында тек қорғасын(II) ионын дитизонның көмегімен экстракциялау үшін ерітіндіге көп мөлшерде CN^- иондарын қосады. Келтірілген иондар органикалық қабатқа ауыспайтын теріс зарядталған цианидті комплекстер түзеді де, сулы ерітіндіде қалады, ал қорғасынның дитизонатты комплексі таза түрінде экстракцияланады.

Кей жағдайда иондарды бөлуге реэкстракциялау процесін пайдаланады. Реэкстракция деп иондарды органикалық фазадан кері рН белгілі сулы ерітіндіге ауыстыруды айтады. Жоғарыда қарастырған мысалда құрамында сынаптың(II), қалайының(II), қорғасынның және кадмийдің иондары бар ерітіндіден рН~6-да дитизонмен тек сынап пен қалайы экстракцияланады. Егер бөлінген экстрактыны рН 3 сәйкес қышқылдың сулы ерітіндісімен шайқаса, сынап органикалық фазада қалады да, қалайы сулы фазаға ауысады.

Хелатты комплекстердің экстракциясының тағы бір артықшылығы экстракцияланған хелаттардың көпшілігі боялған болады, сондықтан алынған экстрактыны тікелей сәйкес металдарды фотометриялық әдіспен анықтау үшін қолдануға болады.

Экстракциялық әдіс аналитикалық химияда кең қолданылады: реакциялардың таңдамалылығын арттыру, иондарды бөлу, микрокомпоненттерді концентрлеу, т.б. Экстракциялау әдісімен көпкомпонентті күрделі қоспаларды тиімді және тез бөлуге болады.

14.7. Хроматография

Хроматография әдісінде экстракциядағы сияқты заттың екі фазаның арасында таралуын пайдаланады. Тек хроматографияда бір фаза қозғалмайды, екінші фаза қозғалады, сондықтан анықтайтын заттың таралуы мен бір фазаның екінші фазамен салыстырғандағы жылжуы қатар жүреді.

Егер заттың екі фазаның арасында таралуы оның қатты фазамен адсорбциялану құбылысына негізделсе әдісті адсорбциялық хроматография деп атайды. Ал заттың қатты фаза мен жылжымалы сұйықтың арасында химиялық ионалмасу реакциясының нәтижесінде таралуын ионалмасу хроматографиясы дейді. Егер фазалар арасында таралуға адсорбция да, химиялық әрекеттесу де себеп болмаса заттың бөліп таратқыш хроматографиясы жүреді.

Қозғалмайтын (стационарлы) фаза қатты зат, қатты затқа қондырылған сұйықтық не гель болуы мүмкін, қозғалатын фаза – газ не сұйықтық. Қозғалатын фазаның агрегаттық түріне байланысты хроматография сұйықты және газды хроматография болып бөлінеді.

Кез келген хроматографиялық әдіс еріген заттың стационарлы және жылжымалы фазалардың арасында таралу дәрежесіне негізделген. Екі фазаның арасында орнаған тепе-теңдікті таралу коэффициенті не таралу константасымен өрнектеуге болады:

$$K = \frac{C_c}{C_j} \quad (14.17)$$

C_c – стационарлы фазадағы еріген заттың жалпы концентрациясы;

C_j – жылжымалы фазадағы еріген заттың концентрациясы.

Хроматографиялық әдістерді элюентті анализ, фронтальды анализ және ығыстырып шығару анализі деп бөлуге болады. Соның ішінде жиі пайдаланылатыны элюентті анализ. Әдетте

элюентті анализді хроматографиялық колонкада жүргізеді. Жылжымалы фаза сұйық болғанда хроматографиялық колонка ретінде қатты заттың қиыршықтарымен толтырылған (диаметрі 0,5-1,5 см) шыны түтікшелері пайдаланылады.

Еріген заттың компоненттері екі фазаның арасында таралуы үшін үлгінің ерітіндісін колонканың жоғарғы жағына орналастырады. Содан кейін колонкадан ештеп, қатты затпен жұтылған компоненттер әртүрлі дәрежеде еритін, қолайлы еріткіш (элюент) өткізеді. Еріткішті қосқан сайын еріген заттың молекулалары колонка бойымен төмен қарай жылжиды. Ерітіндінің жылжуымен қатар заттың стационарлы фазадан жылжымалы фазаға және кері ауысуы үздіксіз жүріп тұрады. Заттың колонка бойымен жылжу жылдамдығы осы заттың қозғалмалы не стационарлы фазаға ауысу қабілеттігімен анықталады. Егер А мен В затының адсорбциялық және элюентте еру қасиеттерінде айырмашылық болса, олар колонка бойымен әртүрлі жылдамдықпен қозғалып колонканың әр деңгейінде орналасады. Элюенттің жеткілікті мөлшерін құйса А мен В заттарын бірінен соң бірін колонкадан ерітіндіге ауыстыруға болады. Бұл процесті элюирлеу процесі дейді. Егер колонканың ұшына еріген заттың концентрациясының өзгеруіне сезімтал детектор (қабылдағыш) орнатса және оның сигналы мен уақыттың арасындағы байланысты график түрінде өрнектесе, 14.52-суретте келтірілгендей бірнеше симметриялық шыңдар алынады. Мұндай графиктерді хроматограммалар дейді. Хроматограммаларды сапалық және сандық анализде қолданады. Шыңның орналасуы компоненттің сапалық сипаттамасын, ал оның ені сандық сипаттамасын береді.

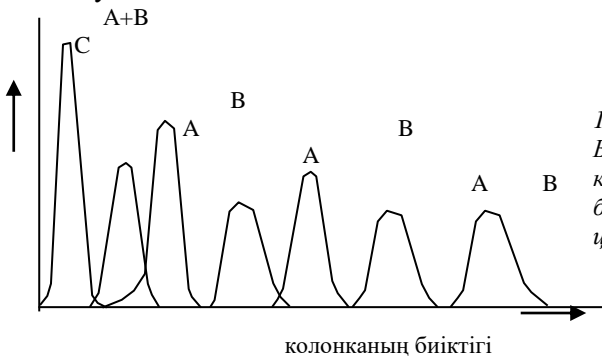


14.52-сурет. Екі компонентті жүйені элюентті хроматография жолымен бөлу схемасы.

Егер А мен В заттарын хроматографиялық колонкадан элюирлеудің басқы сатысынан соңғы сатысына дейінгі

концентрацияларын қырынан қарастырсақ олардың графиктегі орны таралу коэффициенттеріне байланысты (14.53-сурет).

Келтірілген мысалда В затының таралу коэффициенті А затының таралу коэффициентінен көп, сондықтан А-ның ығысу жылдамдығы В-ға қарағанда кем. Колонканың төменгі жағына жылжыған сайын шыңдардың арасындағы қашықтық артады. Осыдан колонканың ұзындығы жеткілікті болса екі затты түгел бөліп алуға болады.



14.53-сурет. А мен В заттарының колонканың әр биіктігіндегі концентрациялары.

Хроматографиялық әдістердің негізгі параметрлері: ұсталу сипаттамасы, бөлу дәрежесі және тиімділігі. Ұсталу көлемі мен ұсталу уақыты – берілген затты колонкадан толық шығаруға сәйкес элюенттің көлемі (V_R) мен уақыты (t). Бұл мәндер сорбенттердің қасиетіне, қозғалмалы фазаның жылжу жылдамдығына және оның көлеміне, сонымен қатар заттың таралу коэффициентіне де байланысты.

Егер ұзындығы L -ға сәйкес колонкадағы заттың ұсталу уақыты t болса, онда ығысу жылдамдығы L мен t -ның қатынасына тең болады L/t . Осы сияқты стационарлы фазада ұсталмаған заттың колонкадан өту уақыты $t_{ж}$ -ға сәйкес болса, бұл заттың қозғалу жылдамдығы $L/t_{ж}$ қатынасымен белгіленеді. Екі жылдамдықтың қатынасы

$$\frac{L/t}{L/t_{ж}} = \frac{t_{ж}}{t} = R$$

ұсталу индексінің мәнін (R) береді.

Сонымен, ұсталу индексі еріген заттың молекулаларының қозғалу жылдамдығы мен еріткіштің қозғалу жылдамдығының қатынасын көрсетеді.

Заттарды бөлу тиімділігін бағалау үшін бөлу коэффициентін пайдаланады:

$$K_{AB} = \frac{K_A}{K_B}$$

Заттарды толық бөлу үшін бөлу коэффициентінің мәні үлкен ($K_{AB} \sim 5-10$) және таралу коэффициенттері бөлінетін заттарды тез элюирлендіруге сәйкес болуы керек.

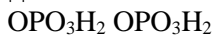
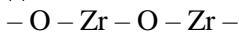
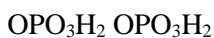
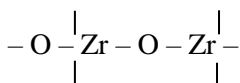
Колонканы пайдаланып заттарды хроматографиялық әдіспен бөлудің тағы бір түрі – гелхроматографиялық әдіс. Бұл әдіс молекулалық елеуіш принципіне негізделген. Қатты зат ретінде еріткіштердің әсерінен бөртетін органикалық полимерлер алынады. Бөрту нәтижесінде полимердің құрылымында белгілі мөлшердегі саңылаулар пайда болады. Бұл саңылаулар еріткіш пен онда еріген радиусы кішкентай молекулаларды өткізіп, мөлшері саңылаудың радиусынан үлкен ірі молекулаларды ұстап қалады. Бұл әдіс бейорганикалық тұздарды үлкен органикалық молекулалардан бөлуге нәтижелі қолданылады.

14.8. Ионалмасу хроматографиясы

Ионалмасу хроматография әдісінің негізіне қозғалмалы сұйық фазаның, яғни ерітіндінің құрамындағы иондардың қозғалмайтын қатты фазаның иондарымен қайтымды стехиометриялық алмасуы жатады. Құрамында қозғалмалы, алмасуға қабілетті иондары бар қатты заттарды иониттер дейді. Алмасатын иондардың зарядына қарай иониттер катиониттер не катионалмасқыштар және аниониттер не анионалмасқыштар болып бөлінеді. Катиондармен де, аниондармен де алмаса алатын амфотерлі иониттер де кездеседі, мұндай иониттерді амфолиттер деп атайды.

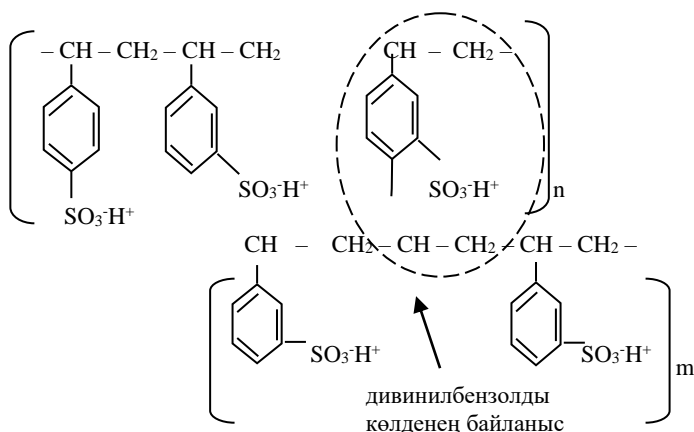
Иониттік қасиетті көптеген табиғи және синтетикалық қосылыстар көрсетеді. Табиғи иониттерге катиондармен алмасқыш қасиет көрсететін цеолиттер жатады, бұл

алюмосиликаттық минералдар. Синтетикалық (жасанды) бейорганикалық иониттерге гидратталған алюмосиликаттар – пермутиттер, негізінде IV-топтың элементтері – цирконий мен титан бар иониттер жатады. Мысалы, құрамында цирконий бар иониттерді алу үшін көпнегізді қышқылдарды (фосфор қышқылы, қымыздық қышқылы және т.б. қышқылдар) цирконийдің құрамында полимерлік тізбегі бар тұздарымен әрекеттестіреді:



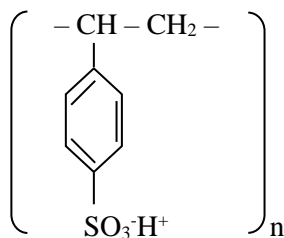
Нәтижесінде полимерлі тізбектер торға айналады. Мұндай синтетикалық иониттер тұрақты және иондарға қатысты жоғары таңдамалылық қасиет көрсетеді.

Тәжірибеде жиі қолданылатын синтетикалық иониттер – полимерлік заттардың негізінде алынған синтетикалық жоғарғы молекулалық шайырлар. Көптеген жоғарғымолекулалық полимерлердің негізі стиролдан ($C_6H_5-CH=CH_2$) тұрады. Алдымен стиролды полимеризациялап полистирол алады. Полистиролға оның ұзын тізбектерін “тігу” үшін көлденең байланыстар түзетін дивенилбензол (ДВБ, $CH_2=CH-C_6H_4-CH=CH_2$) қосылады. Полимеризацияланатын қоспадағы ДВБ-ның пайыздық мөлшері шайырдағы көлденең байланыстың пайыздық мәнін белгілеуге қолданылады. Көлденең байланыстың пайыздық мөлшері иониттің қасиетіне әсер етеді. 1-2 % көлденең байланысы бар иониттер сумен жанасқанда өте күшті ісінеді, яғни көлемі көп өзгереді. Аналитикалық және өндірістік ионалмасу колонкаларында жиі көлемі аз дәрежеде өзгеретін, көлденең байланысы 8% шамасындағы иониттер қолданылады. Ионалмасқыш шайыр алу үшін полимерлік торға ионогенді топшалар еңгізіледі. Мысалы, стирол мен дивенилбензолдың полимерін сульфирлеп, катионалмасқыш ионит алуға болады. Бұл ионитте ионалмасқыш топшаның ролін қышқылды сульфотопшалары атқарады $-SO_3H^+$.

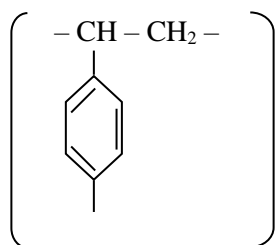


Сульфотопшалар шайырдың молекулаларымен химиялық байланысқан, оның құрамындағы қозғалмалы H^+ иондары басқа катиондармен орын алмастыра алады. Сонымен, синтетикалық ионалмасқыш шайырлар – құрамында көп мөлшерде ионды функционалды топшалары бар жоғарғымолекулалы полимерлі материалдар:

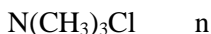
$-SO_3H$ не $-N(CH_3)_3Cl$ – ионогенді функционалды топшалар, осы топшалардың ішінде алмасуға қабілетті иондар H^+ пен Cl^- . Сондықтан олардың жалпы түрін RH , RCl деп жазуға болады.



-күшті қышқылды КУ-2
ионитінің қарапайым буыны –
 RSO_3H не RH



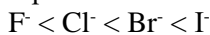
-күшті негізді АВ-17 ионитінің
қарапайым буыны $-RN(CH_3)_3Cl$,
не RCl



Иониттердегі функционалды топшалардың табиғатына қарай катиониттер күшті қышқылды (құрамында $-SO_3H$ топшасы бар) және әлсізқышқылды (құрамында $-COOH$, $-OH$ топшалары бар) болып бөлінеді. Күшті қышқылды иониттер ерітіндідегі рН-тың кең (1-ден 14-ке дейінгі) аралығында қолданылады, ал әлсізқышқылды катиониттер ерітіндінің $pH > 7$ болғанда алмасу реакциясына қатысады. Күшті қышқылды катиониттермен алмасатын иондардың заряды неғұрлым үлкен болса, соғұрлым оның алмасуы толық жүреді: $M^{3+} > M^{2+} > M^+$. Зарядтары бірдей иондардың алмасу қабілеттігі олардың иондық радиусы өскен сайын артады. Сілтілік және сілтілік жер металдары иондарының алмасу қабілеттігі бойынша орналасуы:

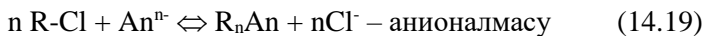
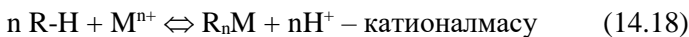


Сол сияқты аниониттер де күшті негізді және әлсіз негізді болып бөлінеді. Күштінегізді аниониттердің функционалды топшалары $-NH_3Cl$, $-NH_3OH$, $-N(CH_3)_3Cl$ т.б., бұл иониттер рН-тың кең ($1 \div 14$) аралығында жұмыс жасайды. Әлсіз негіздік аниониттердің функционалды топшалары $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$ т.б. тек қышқыл ортада ионизацияланады ($pH = 1 \div 9$). Аниондардың да ионалмасу дәрежесі олардың заряды мен иондық радиусына байланысты. Анионның заряды өскен сайын алмасу қабілеттігі артады: $An^{3-} > An^{2-} > An^-$. Иондық радиустарына қарай галогениттердің алмасу қатары:

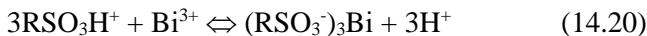


Иониттердің алмасу қабілеттігі алмасу сыйымдылығымен сипатталады, ал алмасу сыйымдылығы олардың құрамындағы ионогендік топшалардың сандық мөлшерімен анықталады. Статикалық алмасу сыйымдылығы 1 г құрғақ иониттің неше миллиэквивалент ионмен (ммэкв/г) алмасатынын көрсетеді. Өндірістік иониттердің алмасу сыйымдылығы 2-6 ммэкв/г сәйкес.

Ионалмасу реакциясын былай жазуға болады:



Мысалы:



Ионалмасу реакциясы қайтымды болғандықтан әрекеттесуші массалар заңы бойынша тепе-теңдік константасын жазуға болады. (14.18) және (14.19) реакциялары үшін:

$$K = \frac{[\text{M}^{n+}]_{\text{ионит}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{ерігінді}}^n}{[\text{M}^{n+}]_{\text{ерігінді}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{ионит}}^n}$$

$$K = \frac{[\text{A}^{n-}]_{\text{ионит}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{ерігінді}}^n}{[\text{An}^{n-}]_{\text{ерігінді}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{ионит}}^n}$$

Келтірілген константаларды іріктелу коэффициенті деп атайды.

Иониттердің иондарды алмастыру қабілеттігі таралу коэффициенті

тінің (D)

мәнімен

анықталады:

$$D = \frac{[\text{M}^{n+}]_{\text{ионит}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{жалпы}} \text{ (ерітіндіде және ионитте)}}$$

$$D = \frac{[\text{An}^{n-}]_{\text{ионит}}}{[\text{An}^{n-}]_{\text{жалпы}} \text{ (ерітіндіде және ионитте)}}$$

D мәні қаншалықты үлкен болса, соншалықты иондар ионитпен

жақсы ұсталынып қалады. Егер D мәні аз болса, керісінше иондар ерітіндіге ауысады.

Екі ионның бір-бірінен бөліну қабілеттігі ажырату коэффициентінің K_A мәнімен анықталады. Ажырату коэффициенті екі ионның таралу коэффициенттерінің қатынасына тең:

$$K_A = \frac{D_1}{D_2}; K_A \neq 1$$

Келтірілген мысалдарда алмасу реакциясы қайтымды болғандықтан, H^+ , Cl^- иондарының концентрациясын өзгертіп тепе-теңдікті қажетті жаққа қарай ығыстыруға болады. Құрамында мыс иондары бар 4М HCl ерітіндісінде мыс $CuCl_4^{2-}$ анионы түрінде жүреді. Осы ерітіндіні АВ-17 анионитінің бойынан өткізсе, (14.20) реакцияның теңдігі бойынша мыстың комплексі ионитке ауысады. Енді осы иониттен 2,5М HCl өткізсе, мыстың хлоридті комплексі бұзылып, мыс катиондары керісінше ерітіндіге ауысады:



Ионитпен алмасқан иондарды кері ерітіндіге ауыстыру процесін элюирлеу процесі деп атайды.

Ионалмасу реакциясын екі жолмен жүргізуге болады: статикалық және динамикалық. Статикалық әдісте колбада иониттің белгілі мөлшерін ерітіндімен тепе-теңдік орнағанша шайқап, ерітіндіні иониттен бөліп алады. Бұл әдіспен иониттің толық алмасу сыйымдылығын анықтайды. Аналитикалық мақсатта ионалмасу процесін динамикалық жағдайда жүргізген тиімді. Ол үшін ионитпен толтырылған колонкадан ерітіндіні өткізеді. Алмасу реакциясы екі фазаның бір-бірімен салыстырмалы қозғалу жағдайында жүреді. Ионитпен жұтылатын иондардың мөлшері иониттің алмасу сыйымдылығына байланысты алынады. Бұл мөлшер иониттің бойынан өткізілген ерітіндідегі қажетті иондардың толық жұтылуына сәйкес болуы керек. Тәжірибеде анықталғандай

алмасатын иондардың концентрациясы иониттің алмасу сыйымдылығының 7-8 %-нан аспауы керек.

Ионалмасу хроматография әдісінің аналитикалық химияда қолданылуы әртүрлі. Мысалы, ерітіндідегі тұздардың жалпы мөлшерін анықтау. Ол үшін анализдейтін ерітіндіні күшті қышқылды катиониттің бойынан өткізеді. Катиондар ионитпен ұсталып қалады да, протонның эквивалентті мөлшері ерітіндіге ауысады. Ерітіндідегі протонның мөлшерін сілтімен титрлеп табуға болады. Сол сияқты қышқылдық түрдегі катиониттен өтетін тұздың мөлшері анық белгілі болса (мысалы, хлорлы натрийдің), ерітіндіге осы тұзға эквивалентті, концентрациясы белгілі тұз қышқылы ауысады, яғни қышқылдың стандартты ерітіндісі алынады.

Ерітіндідегі анықтайтын иондарға кедергі жасайтын қарсы – зарядталған иондарды бөлу. Сульфаттарды гравиметриялық әдіспен BaSO_4 түрінде анықтауға осы тұнбамен қосарласа түсетін Fe (III) , Cr (III) , Al (III) иондары әсер етеді. Егер анализдейтін ерітіндіні күшті қышқылды катиониттен өткізсе, кедергі жасайтын катиондар катионитпен ұсталынады да, ерітіндіге бос күйіндегі күкірт қышқылы ауысады. Бұл ерітіндіден SO_4^{2-} анионын үлкен дәлдікпен анықтауға болады. Сол сияқты катиондардың анықталуына кедергі жасайтын фосфат-ионын ерітіндіні аниониттің бойынан өткізіп бөліп алуға болады.

Ионалмасу хроматография әдісі анализдейтін ерітіндідегі бірдей мөлшерде жүрген металл иондарын бөлуде нәтижелі қолданылады. Мысалы, таралу коэффициенттерінде үлкен айырмашылық бар K^+ және Mg^{2+} жүрген ерітіндіні күшті қышқылды катионитпен толтырылған колонкаға құйып, колонканы тұз қышқылымен жуса, алдымен элюатқа калий иондары ауысады. Калий-ионы толық жуылып болғаннан кейін элюатқа магний-иондары ауыса бастайды.

Металл иондарын бір-бірінен бөлуге кең пайдаланылатын әдіс – оларды тұрақтылығында айырмашылық бар, осыған байланысты анионитпен әртүрлі дәрежеде жұтылатын, анионды хлор-комплексстерге айналдыру. Мысалы, Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} иондарын алсақ, 4М тұз қышқылының ерітіндісінде кадмий мен

мырыш хлоркомплекс (CdCl_4^{2-} , ZnCl_4^{2-}) түрінде жүреді, ал никель комплекс түзбейді. Осы ерітіндіні хлор-формалы анионитпен толтырылған колонканың бойынан өткізсе, хлоркомплексер жұтылып, Ni^{2+} ерітіндіге өтеді. Колонканы 4М HCl ерітіндісімен жуып Ni^{2+} ионын толық бөліп алуға болады. Содан кейін колонкадан 0,25М HCl ерітіндісін өткізсе осы жағдайда CdCl_4^{2-} комплексі бұзылып, элюатқа Cd^{2+} иондары ауысады. Тұрақтылықты басым ZnCl_4^{2-} комплексіндегі мырышты элюирлеу үшін өте сұйытылған 0,02 М HCl ерітіндісі қолданылады.

Ионалмасу хроматография әдісі сұйытылған ерітінділерді концентрлеуге де тиімді қолданылады. Мысалы, көп көлемді табиғи сулардағы металл иондарын концентрлеу үшін суды катиониттің бойынан өткізеді. Содан кейін жұтылған иондарды қышқылдың аз көлемдегі мөлшерінен элюирлейді, нәтижесінде әлдеқайда концентрленген ерітінді алынады. Бұл әдіс өте таза су алуға, құрамында карбонат-иондары жоқ сілтінің ерітіндісін алуға және т.б. жағдайларда қолданылады.

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. Оптикалық тығыздық және жарық өткізгіштігі деген не?
2. Жарық жұтудың негізгі заңы қандай теңдікпен сипатталады?
3. Оптикалық тығыздықтың аддитивтілік қасиеті нені көрсетеді?
4. Қандай жағдайларда Бер заңынан ауытқулар байқалады?
5. Молярлы жарық жұту коэффициентінің физикалық мәні неде?
6. Жұту спектрі деген не?
7. Люминесценция құбылысының табиғаты қандай?
8. Люминесценттік сәулеленудің қанықтығы неге байланысты?
9. Люминесценттік анализдің артықшылықтары мен кемшіліктері қандай?
10. Потенциометрия әдісі неге негізделген?
11. Индикаторлы және салыстырмалы электродтардың функциялары қандай?
12. Шыны электрод неден тұрады, оның артықшылықтары мен кемшіліктері неде?
13. Ионселективті электродтардың негізгі түрлері және олардың сипаттамасы қандай?
14. Полярографиялық әдістің мәні неде?
15. Жартылай толқын потенциалы мен қаныққан ток арасында қандай байланыс бар?

16. Илькович теңдеуіне қандай мәндер кіреді, оның практикада қолданылуы қандай?

17. Амперометриялық титрлеудің мәні неде?

18. Электролиз арқылы қандай аналитикалық мақсаттарға қол жеткізуге болады?

19. Ток күшін бақылай отырып жүргізілетін кулонометриялық анализдің артықшылығы неде?

20. Экстракциялық тепе-теңдік деген не?

21. Таралу константасы және таралу коэффициенті деген не, олар қандай факторларға байланысты?

22. Экстракциялану дәрежесі қандай факторларға байланысты?

23. Ішкі комплексті қосылыстардың экстракциясына сәйкес тепе-теңдік константасының, таралу коэффициентінің және экстракциялану дәрежесінің формулаларын жазындар.

24. Ионалмасу хроматография әдісінің негізі қандай?

25. Қандай заттарды иониттер ретінде пайдалануға болады?

26. Ионалмасу әдісін пайдаланып мөлшері белгілі алюминий хлориді ерітіндісіндегі бос тұз қышқылын анықтау жолын көрсетіңіз.

14.10. Тест тапсырмалары

1. Оптикалық тығыздықты (А) сипаттайтын формуланы көрсетіңіз (I_0 – ерітіндіге түсетін жарық шоғының интенсивтілігі, I – ерітінді арқылы өткен жарық шоғының интенсивтілігі):

1) $\lg \frac{I_0}{I_e}$; 2) $\lg \frac{I_e}{I_0}$; 3) $\frac{I_e}{I_0}$; 4) $\frac{I_0}{I_e}$; 5) дұрыс жауабы жоқ.

2. Бугер заңының ең дәл тұжырымын көрсетіңіз:

- 1) оптикалық тығыздық анықталатын заттың концентрациясына пропорционалды;
- 2) оптикалық тығыздық анықталатын зат концентрациясына және жарық жұтатын қабат қалыңдығына пропорционалды;
- 3) оптикалық тығыздық жарық жұту қабілеті бар заттың концентрациясына пропорционалды;
- 4) оптикалық тығыздық жарық жұтатын заттың концентрациясына және жарық жұтатын қабат қалыңдығына пропорционалды;
- 5) дәл тұжырым жоқ.

3. Келтірілген теңдеулердің қайсысы Бугер заңын өрнектейді?

1) $\lg \frac{I}{I_0} = 10^{\varepsilon \cdot C \cdot l}$; 2) $\lg \frac{I_0}{I} = 10^{\varepsilon \cdot C \cdot l}$; 3) $\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l$;

4) $\lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot C \cdot l$; 5) $\frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l$.

4. Фотоколориметрияның колориметрлік көзбен байқау әдісінен қандай артықшылықтары бар?

- 1) фотоколориметрия үшін Бугер заңы орындалуының қажеттігі жоқ;
 - 2) фотоколориметрияда өлшеуге рН шамасы әсер етпейді;
 - 3) фотоколориметрияда өлшеуге комплекс түзілу әсері байқалмайды;
 - 4) фотоколориметрия боялған заттар қоспасын анықтауға мүмкіндік береді;
 - 5) ерекше артықшылықтары жоқ.
5. Фотоколориметрияда жарық фильтрлері (сүзгіштері) не үшін қолданылады?
- 1) жарық ағынын күшейту үшін;
 - 2) анықталатын зат жұтатын жарық спектрінің бір бөлігін бөліп алу үшін;
 - 3) жарық ағынын әлсірету үшін;
 - 4) анықтау сезгіштігін артыру үшін;
 - 5) анықталатын зат өз бойынан өткізетін жарық спектрінің бір бөлігін бөліп алу үшін.
6. Боялған қосылыстарды спектрдің қандай ауданында зерттеуге болады?
- 1) көрінетін, $\lambda = 400-800$ нм;
 - 2) ультракүлгінді, $\lambda = 200-400$ нм;
 - 3) инфрақызылды, $\lambda = 800$ жақын;
 - 4) спектрдің барлық ауданында;
 - 5) микротолқындар ауданында.
7. Түссіз қосылыстарды спектрдің қандай бөлігінде зерттеуге болады?
- 1) көрінетін, $\lambda = 400-800$ нм;
 - 2) ультракүлгінді, $\lambda = 200-400$ нм;
 - 3) инфрақызылды, $\lambda = 800$ жақын;
 - 4) спектрдің барлық бөлігінде;
 - 5) дұрыс жауабы жоқ.
8. Фотоколориметрияда жарық фильтрін (сүзгішін) таңдап алу неге негізделген?
- 1) жарық фильтрі анықталатын заттың максимальды жұтуына сәйкес толқын ұзындықтары бар жарық ағынын өз бойынан өткізуі керек;
 - 2) жарық фильтрінің жарық ағынын максимальды жұтуы ерітіндінің максимальды жұтуымен бірдей болуы керек;
 - 3) жарық фильтрі арқылы фотоэлементтің максимальды жұтуына сәйкес толқын ұзындықтары бар жарық ағыны өтуі керек;
 - 4) жарық фильтрінің максимальды жұтуы фотоэлементтің максимальды жұтуымен бірдей болуы керек;
 - 5) барлық жауаптар дұрыс.

9. Қайсы өрнек өткізу коэффициентін (Т) бейнелейді? (I_0 - түсетін жарық ағыны интенсивтігі; I – ерітінді арқылы өткен жарық ағыны интенсивтігі)
- 1) $\frac{I_0}{I}$; 2) $\frac{I}{I_0}$; 3) $\lg \frac{I}{I_0}$; 4) $\lg \frac{I_0}{I}$; 5) $\lg \frac{1}{A}$.
10. Фотоколориметрдің негізгі түйіндері (буындары) қандай ретпен орналасуы керек?
- 1) сәуле шығару көзі → жарық фильтрі → кювета → детектор;
 2) сәуле шығару көзі → кювета → детектор → жарық фильтрі;
 3) сәуле шығару көзі → кювета → жарық фильтрі → детектор;
 4) негізгі түйіндердің орналасу тәртібінің маңызы жоқ;
 5) дұрыс жауабы келтірілмеген.
11. Егер күшті қышқыл күшті негізбен 50% титрленсе, онда оған батырылған сутек электродының потенциалын қайсы формуламен анықтауға болады?
- 1) $E = -0,0581 \lg \frac{C_{\text{ыш.}}}{10}$; 2) $E = 0,0581 \lg \frac{10^{-14}}{C_{\text{ыш.}}}$; 3) $E = -0,0581 \lg C_{\text{кыш.}}$;
 4) $E = 0,0581 \lg \frac{C_{\text{ыш.}}}{2}$; 5) дұрыс жауабы жоқ.
12. Егер әлсіз қышқыл күшті негізбен 50% титрленсе, онда сутек электродының потенциалын қайсы формуламен анықтауға болады?
- 1) $E = -0,0581 \lg \frac{C_{\text{ыш.}}}{10}$;
 2) $E = 0,0581 \lg \frac{C_{\text{ыш.}}}{2}$;
 3) $E = 0,0581 \lg K_{\text{кыш.}}$;
 4) $E = -0,0581 \lg K_{\text{ыш.}} \frac{C_{\text{ыш.}}}{2}$;
 5) дұрыс жауабы жоқ.
13. Амперометриялық титрлеудің қандай жағдайында тамшылы сынап электроды қолданылады?
- 1) әр түрлі анодты реакцияларды (+1,8 В-қа дейін) жүргізгенде;
 2) өте қышқыл ерітінділерде;
 3) катодты процестерді теріс мәндер аймағындағы потенциалдар (-2,0 В-қа дейін) шамасында жүргізгенде;
 4) катодты процестерді оң потенциалдар аймағында жүргізгенде;
 5) дұрыс жауабы жоқ.
14. Амперометриялық титрлеудің қандай жағдайында платиналы электрод қолданылады?
- 1) әр түрлі катодты реакцияларды (-2,0 В-қа дейін) жүргізгенде;

- 2) катодты және анодты процестерді оң потенциалдар шамасында (+1,8 В-қа дейін) жүргізгенде;
 - 3) тотықтырғыштар бар ерітіндіде;
 - 4) электртеріс иондарды тотықсыздандырғанда;
 - 5) қышқыл және сілтілі ерітінділерде.
15. Амперометриялық титрлеуге қажет индикаторлы электродтың түрі қалай таңдап алынады?
- 1) сутегінің тотықсыздану потенциалы бойынша;
 - 2) ерітіндінің қышқылдығы бойынша;
 - 3) амперометрлік титрлеу негізіне алынған электрохимиялық реакцияның стандартты потенциал аймағын анықтау бойынша;
 - 4) оттегі бөліну потенциалы бойынша;
 - 5) таңдап алынған салыстырмалы электрод бойынша.

Амперометриялық титрлеуде индикаторлы электродтың потенциалы қалай таңдап алынады?

- 1) таңдап алынған салыстырмалы электродқа байланысты;
 - 2) индикаторлы электродтың потенциалы онда электродты реакция беретін ионның вольтамперлік қисығындағы диффузиялық ток аймағына сәйкес болуы керек;
 - 3) потенциал сәйкес ионның полярографиялық толқының $E_{1/2}$ шамасына тең болуы керек;
 - 4) потенциал аз еритін қосылыстардың тотықсыздануына және тотығуына тәуелді;
 - 5) дұрыс жауап көрсетілмеген.
16. Полярографиялық максимумдардың пайда болуы неге байланысты?
- 1) фон электролитінің электродқа қарай диффузиялануына;
 - 2) анықталатын иондардың берілген электр өрісі әсерінен қозғалысына;
 - 3) зарядтың сынап тамшысының беткі қабатында біркелкі таралмауына және сынап тамшысының беткі қабатының өсуі барысындағы оның қозғалысына;
 - 4) тамшылы сынап электродының беткі қабатын зарядтауға қажет электр мөлшерінің шығынына;
 - 5) анықталатын иондардың разрядталуына қажет электр мөлшерінің шығынына.
17. Полярографияланатын ерітіндіге индифферентті электролит не үшін қосылады?
- 1) полярографиялық максимумдарды басу үшін;
 - 2) зарядтау тогын төмендету үшін;
 - 3) ерітіндіден оттегін кетіру үшін;
 - 4) миграциялық токты ең аз шамаға (минимумға) жеткізу үшін;
 - 5) ерітіндінің рН өзгерту үшін.
18. Полярографияланатын ерітіндіден оттегін қалай жояды?

- 1) қышқыл ерітінділерде натрий сульфитін (Na_2SO_3) қосу арқылы, сілтілік ерітінділерде – инертті газды үрлеу арқылы;
 - 2) инертті газды үрлеу арқылы, сілтілік ерітінділерде анализді ойдағыдай жүргізу үшін натрий сульфитін (Na_2SO_3) қосуға болады;
 - 3) индифферентті электролитті қышқылды ерітіндіге де, сілтілі ерітіндіге де қосу арқылы;
 - 4) желатин ерітіндісін қосу арқылы;
 - 5) ерітіндіні ұзақ қыздыру арқылы.
19. Келтірілген теңдеулердің қайсысы қайтымды полярографиялық толқын теңдеуі болып табылады?
- 1)
$$E = E^{01} + \frac{0,058}{n} \lg \sqrt{\frac{D_1}{D}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{I_{\text{ан.}} - I}{I};$$
 - 2)
$$E = E^{01} + \frac{0,058}{2n} \lg 0,086K_s \sqrt{\frac{t}{D}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{I_{\text{ан.}} - I}{I};$$
 - 3)
$$I_{\text{кан.}} = 0,627 n F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C;$$
 - 4)
$$I_{\text{кан.}} = 0,62 n F D^{2/3} m^{1/2} t^{-1/6} C;$$
 - 5)
$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}}.$$
20. Қайсы теңдеу шыны электродтың потенциалын дұрыс бейнелейді?
- 1)
$$E = E^{01} + \frac{0,058}{n} \lg C_{\text{H}^+};$$
 - 2)
$$E = -0,058 \text{ pH};$$
 - 3)
$$E = E^{01} + 0,058 \lg C_{\text{H}^+} - 0,058 \lg a;$$
 - 4)
$$E = E^{01} - 0,058 \lg a + 0,058 \lg (C_{\text{H}^+} + K_{\text{H}} C_{\text{M}^+});$$
 - 5)
$$E = E^{01} - 0,058 \lg a + 0,058 \lg \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+_{\text{ст}}}}.$$
21. Әдетте қандай электродтарды потенциометрияда салыстырмасы электродтар ретінде қолданады?
- 1) сутекті электрод;
 - 2) шыны электроды;
 - 3) платина электроды;
 - 4) ерітіндімен әрекеттеспейтін асыл металдар электроды;
 - 5) екінші текті электродтар: хлорлы-күміс, каломельді, т.б..
22. Қайсы формула хлорлы-күміс электродының потенциалын дұрыс сипаттайды:
- 1)
$$E = 0,793 + 0,058 \lg C_{\text{Ag}^+};$$

- 2) $E = 0,793 + 0,058 \lg C_{Ag^+} - 0,058 \lg C_{Cl^-}$;
- 3) $E = 0,793 + 0,058 \lg EK_{AgCl} - 0,058 \lg C_{Cl^-}$;
- 4) $0,058 \lg C_{Ag^+} - 0,058 \lg C_{Cl^-}$;
- 5) $E = 0,793 + 0,058 \lg EK_{AgCl} + 0,058 \lg C_{Ag^+}$.
23. Келтірілген теңдеулердің қайсысы электролиз ұяшығындағы сыртқы кернеудің таралуын толығырақ бейнелейді?
- 1) $E_{сырт.} = E_{ан.}^0 - E_{к.}^0 + IR$;
- 2) $E_{сырт.} = E_T(ан.) - E_T(кат.) + IR$;
- 3) $E_{сырт.} = E_{ан.} - E_{кат.} + IR$;
- 4) $E_{сырт.} = E_T(ан.) - E_T(кат.)$;
- 5) $E_{сырт.} = E_{ан.}^0 + E_{к.}^0 + IR$.
24. Қандай жағдайда $E - \lg \frac{I_{ан.} - I}{I}$ координаттар жүйесіндегі түзудің көлбеу бұрышының теориялық мәннен $(0,058/n)$ айырмашылығы болады?
- 1) егер жартылай толқын потенциалы теріс мәндер аймағында жатса;
- 2) егер полярографиялық толқын қайтымсыз электродты процесті бейнелейтін болса;
- 3) егер индифферентті электролиттің концентрациясы өте жоғары болса;
- 4) егер полярографиялық толқын қайтымды электродты процесті бейнелейтін болса;
- 5) егер жартылай толқын потенциалы оң мәндер аймағында жатса.
25. Конденсаторлы токты қалай кемітуге болады?
- 1) температураны жоғарылату арқылы;
- 2) лайықты фон электролитін таңдау арқылы;
- 3) конденсаторлы токты ешқандай тәсілдермен кемітуге болмайды;
- 4) тамшының мөлшері максимальды болғанда оған импульсті кернеу беру арқылы;
- 5) беткі-активті заттың ерітіндісін қосу арқылы.
26. Қандай жағдайларда сутек электродын ерітіндінің рН-ын өлшеу үшін қолдануға болады?
- 1) сутек электродын ерітіндінің рН-ын 0 мен 14 аралығында өлшеу үшін және оны тотықтырғыштар қатысында қолдануға болады;
- 2) сутек электродын ерітіндінің рН-ын 0 мен 14 арасында өлшеу үшін және оны тотықсыздандырғыштар қатысында қолдануға болады;
- 3) сутек электродын тек қышқыл ерітінділердің рН-ын өлшеуге қолдануға болады;

- 4) сутек электродын құрамында тотықтырғыштар, тотықсыздандырғыштар және ауыр металдардың тұздары жоқ әрі қышқыл, әрі сілтілік ерітінділердің рН-ын өлшеуге қолдануға болады;
- 5) сутек электроды – бұл салыстырмалы стандартты электрод және оны ерітінділердің рН-ын өлшеуге қолдануға болмайды.
27. Қайсы теңдеу күміс тұзының аммиакты ерітіндісіне батырылған күміс электродының потенциалын дұрыс бейнелейді?
- 1) $E = 0,793 + 0,058 \lg C_{Ag^+}$;
 - 2) $E = 0,793 + 0,058 \lg K + 0,058 \lg C_{[Ag(NH_3)_2]^+} - 0,058 \lg C_{NH_3}^2$;
 - 3) $E = 0,793 + 0,058 \lg K + 0,058 \lg C_{Ag^+}$;
 - 4) $E = 0,793 + 0,058 \lg C_{[Ag(NH_3)_2]^+} - 0,058 \lg C_{NH_3}^2$;
 - 5) $E = 0,793 + 0,058 \lg C_{Ag^+} - 0,058 \lg C_{NH_3}^2$.
28. Ерітіндідегі көптеген иондардың концентрациясын тікелей потенциометрлік әдіспен анықтаудың қиындығы неге байланысты?
- 1) салыстырмалы электродты таңдап алу қиын;
 - 2) ерітіндінің рН таңдап алу қиын;
 - 3) селективті индикаторлы электрод таңдап алу қиын;
 - 4) индикаторлы электродтың потенциалы уақыт бойынша жиі өзгереді;
 - 5) бұл әдіске ешқандай қиындықтар тән емес.
29. Қайсы теңдеу каломельді электродтың потенциалын дұрыс бейнелейді?
- 1) $E = E^{01} + \frac{0,058}{2} \lg C_{Hg_2^{2+}}$;
 - 2) $E = E^{01} + \frac{0,058}{2} \lg C_{Hg_2^{2+}} - 0,058 \lg C_{Cl^-}$;
 - 3) $E = E^{01} + \frac{0,058}{2} EK_{Hg_2Cl_2} + \frac{0,058}{2} \lg C_{Hg_2^{2+}} - 0,058 \lg C_{Cl^-}$;
 - 4) $E = E^{01} + \frac{0,058}{2} EK_{Hg_2Cl_2} - 0,058 \lg C_{Cl^-}$;
 - 5) $E = E^{01} + \frac{0,058}{2} EK_{Hg_2Cl_2} - 0,058 \lg C_{Cl^-}$.
30. Не себепті әр түрлі металдардан жасалған электродтарда сутегінің аса кернеуі әр түрлі болады?
- 1) бұл электродтың беткі қабатының күйіне байланысты;
 - 2) бұл әр түрлі металдарда оксидтердің түзілу мүмкіндігіне байланысты;

- 3) бұл алмасу тогының шамасына байланысты, неғұрлым алмасу тогы ($M^{n+} + ne \leftrightarrow M$) жоғары болса, соғұрлым сутегінің электродта бөлінуінің аса кернеуі үлкен болады;
- 4) неғұрлым берілген металда $2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$ реакциясы үшін алмасу тогы жоғары болса, соғұрлым сутегі бөлінуінің аса кернеуі төмен болады;
- 5) неғұрлым берілген металда $2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$ реакциясы үшін алмасу тогы төмен болса, соғұрлым онда сутегі бөлінуінің аса кернеуі аз болады.
31. Электролиз жүргенде ерітіндіге комплекстүзуші лигандтар қандай мақсатта қосылады?
- 1) металмен бірге газ түріндегі сутегінің бөлінуіне жол бермеу үшін;
 - 2) төменгі ток тығыздықтарына берік тұнба алу үшін;
 - 3) электродты потенциалдары бір-біріне жақын металдарды жеке-жеке бөліп шығару және электродта оксидтердің түзілуіне жол бермеу үшін;
 - 4) ток бойынша шығымы үлкен, ірі кристалды тұнбалар алу үшін;
 - 5) металдың ток бойынша шығымын жоғарылату үшін.
32. Құрамында $CuSO_4$ және H_2SO_4 бар ерітіндіге екі платина электроды салынған. Егер ерітінді арқылы шамасы аз электр тогы өткізілсе, онда электродта төмендегі процестердің қайсысы жүреді?
- 1) Катодта: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ анодта: $2SO_4^{2-} - 2e \rightarrow S_2O_8^{2-}$;
 - 2) Катодта: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ анодта: $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$;
 - 3) Катодта: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ анодта: $2SO_4^{2-} - 2e \rightarrow S_2O_8^{2-}$;
 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$;
 - 4) Катодта: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ анодта: $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$;
 - 5) Катодта: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ анодта: $2SO_4^{2-} - 2e \rightarrow S_2O_8^{2-}$.
33. Тұрақты потенциалда жүргізілетін электролиздің тұрақты ток күшінде жүргізілетін электролизден артықшылығы қандай?
- 1) тұрақты потенциалдағы электролиздің тұрақты ток күшіндегі электролизден артықшылығы жоқ;
 - 2) тұрақты потенциалдағы электролиз потенциалы оң металдың өзін ғана максималды жылдамдықпен бөліп шығаруға мүмкіндік береді;
 - 3) тұрақты потенциалдағы электролиз сутегінің бөлінуіне жол бермейді;
 - 4) тұрақты потенциалдағы электролиз ток бойынша шығымы үлкен тығыз тұнба алуға мүмкіндік береді;
 - 5) тұрақты потенциалдағы электролиз металдың ток бойынша шығымын өсіруге мүмкіндік береді.
34. Мысты электрогравиметриялық анықтауда күкірт қышқылды ерітіндіге азот қышқылын қандай мақсатта қосады?
- 1) тығыздау тұнба алу үшін;
 - 2) мыстың ток бойынша шығымын артыру үшін;

- 3) мыстың электродта бөліну процесін ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$) жеделдету үшін;
- 4) электродта ($\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$) реакциясының жүруі есебінен сутегінің тотықсыздану тогын азайту үшін;
- 5) ерітіндіні қышқылдау үшін.

НЕГІЗГІ ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. – М.: Химия, 1970. – Т. I-III.
- 2 Посыпайко В.И. и др. Химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1989. – 448 с.
- 3 Алексеев В.Н. Качественный анализ. – М.: Госхимиздат, 1954. – 478 с.
- 4 Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Госхимиздат, 1954. – 474 с.
- 5 Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1989. – в 2 ч. – 704 с.
- 6 Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1987. – 304 с.
- 7 Пилипенко А.Т., Пятницкий Н.В. Аналитическая химия. – М.: Химия, 1990, Кн. I. – 480 с.
- 8 Вайзман Ф.Л. Основы органической химии / Пер. с англ. Под ред. А.А. Потехина. – СПб.: Химия, 1995. – 464 с.
- 9 Сағадиева Қ.Ж., Бадавамова Г.Л. Аналитикалық химияның теориялық негіздері. – Алматы, 1994, – 213 б.
- 10 Мендалиева Д.К., Чекотаева К.А., Наурызбаев М.К. Сапалық анализ. I, II, III бөлімдер. Алматы, ҚазМУ, 1994.
- 11 Сағадиева Қ.Ж., Мендалиева Д.К. Физика-химиялық әдістер. Потенциометрия және потенциометрлік титрлеу (методикалық нұсқау). Алматы, 1988, – 28 б.
- 12 Сағадиева Қ.Ж., Бадавамова Г.Л. Физика-химиялық әдістер. Фотометрлік анализ (методикалық нұсқау). Алматы, 1992. – 151 б.
- 13 Сағадиева Қ.Ж., Бадавамова Г.Л. Сандық анализден лабораториялық жұмыстарға методикалық нұсқаулар. Химиялық анализ әдістері. Алматы, 1997. – 33 б.
- 14 Шәріпова Н.С., Захаров В.А., Мұсабекова А.. Аналитикалық химия бойынша әдістемелік құрал I бөлім Сапалық талдау, II бөлім. Сандық талдау (биология факультетінің студенттеріне арналған). Алматы, 2002.
- 15 Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. В 2 книгах. Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2004. – 864с.
- 16 Скуг Д., Уэст Д., Основы аналитической химии. В 2-х томах. – М.: Мир, 1979. – 605с.
- 17 Драго Р. Физические методы в химии. В 2 томах. – М.1981.
- 18 Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Высш.шк., 1991. – 256 с.

- 19 Сперанская Е.Ф., Карпова Л.А. Оптические методы анализа. Атомно-адсорбционная спектроскопия. Флуориметрия, Алма-Ата, 1978
- 20 Analytical Chemistry; Web-сайт <http://pubs.acs.org/journals/ancham>
- 21 Fresenius' Journal of Analytical Chemistry: <http://link.springer.de>

ҚОСЫМША ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Толстоусов В.Н., Эфрос С.М. Задачник о количественному анализу. – Л.:Химия, 1986. – 160 с.
- 2 Задачник по количественному анализу / Под ред. Мусакин А.П. Л.: Химия, 1972. – 376 с.
- 3 Цитович И.К. Курс аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1994. – 495 с.
- 4 Пискарева С.К. и др. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1994. – 384 с.
- 5 Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л.Н.Москвин, Л.Г.Царицына. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
- 6 Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / Под ред. В.Б. Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
- 7 Айвазов Б.В. Основы газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1977, – 182 с.
- 8 Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина – М.: Химия, 1987, – 248 с.
- 9 Краузер Б., Фримантл М. Химия. Лабораторный практикум / Пер. с англ. под ред. Д.Л. Рахманкулова. – М.: Химия, 1995. – 320 с.
- 10 Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Пер с англ. Под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
- 11 Наурызбаев М.К., Мендалиева Д.К. Сандық анализдің есептер жинағы Алматы, 1983.
- 12 Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова: в 2-х т. М.: ВШ., 1996.
- 13 Шәріпова Н.С., Захаров В.А., Мұсабекова А.А., Шалдыбаева А.М. Аналитикалық химиядан тестер. Алматы.
- 14 Мендалиева Д.К. Гетерогенді тепе-теңдік және химиялық анализ. Алматы, 2003.
- 15 Бадамова Г.Л. Сапалық анализден лабораториялық жұмыстарға әдістемелік құрал. Аниондар анализі. Алматы, 2003. – 49 б.
- 16 Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. Химия, 1974.
- 17 Пешкова В.М., Громова М.И. Методы адсорбционной спектроскопии в аналитической химии, М., Высшая школа, 1976
- 18 Тарасевич Н.И., Семененко К.А., Хлыстова А.Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа, М.: МГУ, 1973

19 Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа, М.: Химия, 1976

20 Методическое руководство по спецпрактикуму «Спектральные методы анализа» (автор Сперанская Е.Ф. вып. 1984 г.)

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ	3
АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯНЫҢ АЛАТЫН ОРНЫ ЖӘНЕ ОНЫҢ НЕГІЗГІ ДАМУ КЕЗЕҢДЕРІ	4
1. Аналитикалық химия пәні және оның алатын орны	4
2. Аналитикалық химияның даму кезеңдері	6
3. Аналитикалық химияда қолданылатын әдістер	11
4. Аналитикалық қызмет. Химиялық анализдің маңызы және қолданылу аясы	15
1 – ТАРАУ	
АНАЛИТИКАЛЫҚ АНЫҚТАУЛАРДЫҢ ЖАЛПЫ СХЕМАСЫ	18
1.1. Әдістеме таңдаудың негізі	18
1.2. Орта сынама және нақты үлгі алу	19
1.3. Сынаманы ыдырату (ажырату), еріту	22
1.4. Бөлу және концентрлеу	24
1.5. Сандық өлшемдер	24
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар	25
2 – ТАРАУ	
АНАЛИЗ ӘДІСТЕРІНІҢ МЕТРОЛОГИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ	27
2.1. Зат мөлшерінің өлшем бірліктері және концентрацияны өрнектеу жолдары	27
2.2. Анализ әдісін таңдау	33
2.3. Аналитикалық сигнал, оны өлшеу	41
2.4. Химиялық анализдің қателері. Қателер классификациясы ...	46
2.4.1. Жүйелі қателер	49
2.4.2. Кездейсоқ қателер	52
2.5. Анализ нәтижелерінің дұрыстығы, жинақтылығы, қайталанымдылығы, дәлдігі, орта мән және стандартты ауытқу.....	53
2.6. Қалыпты таралу	61
2.7. t- таралу	63
2.8. Қосынды мен көбейтіндінің қатесі	67
2.9. Өрескел қатені табу	68
2.10 Екі орташа мәнді салыстыру	70
2.11. Анықтау шегі. Анықталатын мөлшерлердің диапазоны	73
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар	74

Тест тапсырмалары	75
3 – ТАРАУ	
ЕРІТІНДІДЕГІ РЕАКЦИЯЛАРДЫҢ ЖАЛПЫ СИПАТТАМАСЫ	78
3.1. Химиялық тепе-теңдік, әрекеттесуші массалар заңы. Тепе-теңдік константалары	78
3.2. Идеалды және реалды жүйелер. Активтік коэффициент	81
3.3. Ерітіндінің иондық күші	84
3.4. Ерітіндінің иондық күшінің тепе-теңдік константасына әсері	86
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар	90
Тест тапсырмалары	90
4 – ТАРАУ	
ТИТРИМЕТРИЯЛЫҚ АНАЛИЗ	93
4.1. Титриметриялық анализдің мәні	93
4.2. Титриметриялық анализ әдістерінің классификациясы (жіктелуі)	94
4.3. Титриметриялық анализ нәтижелерін есептеу	95
4.4. Стандартты ерітінділер дайындау	99
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар	105
Тест тапсырмалары	107
5 – ТАРАУ	
ҚЫШҚЫЛ-НЕГІЗДІК РЕАКЦИЯЛАР	109
5.1. Қышқылдар мен негіздердің протолиттік теориясы. Автопротолиз.....	109
5.2. Қышқылдар мен негіздердің судағы ерітінділеріндегі тепе-теңдік	113
5.2.1. Күшті қышқылдар мен негіздердің ерітінділері	117
5.2.2. Әлсіз қышқылдар мен негіздердің ерітінділері	118
5.2.3. Әлсіз қышқыл мен қосарласқан негіздің немесе әлсіз негізбен қосарласқан қышқылдың ерітінділері. Буферлі ерітінділер.....	120
5.2.4. Көп негізді қышқылдар мен негіздердің ерітінділері	123
5.2.5. Амфолиттердің ерітінділері	124
5.3. Ерітінділер құрамының рН-қа тәуелділігі	128
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар	133
Тест тапсырмалары	134

6 – ТАРАУ

ҚЫШҚЫЛ-НЕГІЗДІК ТИТРЛЕУ	138
6.1. Қышқыл-негіздік титрлеудің мәні	138
6.2. Қышқыл-негіздік индикаторлар	138
6.3. Қышқыл-негіздік титрлеу қисықтары	141
6.4. Күшті қышқылды күшті негізбен және күшті негізді күшті қышқылмен титрлеу	142
6.5. Әлсіз қышқылды күшті негізбен титрлеу	144
6.6. Әлсіз негізді күшті қышқылмен титрлеу	148
6.7. Көп протонды қышқылдар мен негіздерді және олардың тұздарын титрлеу	150
6.8. Қышқыл-негіздік титрлеудегі қателер	154
6.9. Қышқыл-негіздік титрлеуді практикада қолдану	158
6.9.1. Карбонатты және фосфатты қоспаларды анықтау	159
6.9.2. Судың кермектігін анықтау	161
6.9.3. Аммоний тұздарын және органикалық қосылыстардағы азотты Кьедал әдісімен анықтау	161
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар	163
Тест тапсырмалары	166

7- ТАРАУ

КОМПЛЕКС ТҮЗУ РЕАКЦИЯЛАРЫ	170
7.1. Комплексті қосылыстардың негізгі сипаттамалары	170
7.2. Комплекс түзу реакцияларының тепе-теңдік константалары	172
7.3. Ерітіндідегі комплекс түзу реакцияларының жылдамдығы ..	184
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар	185
Тест тапсырмалары	185

8 – ТАРАУ

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯЛЫҚ ТИТРЛЕУ	189
8.1. Комплексонометриялық әдістің жалпы сипаттамасы	189
8.2. Титрлеу қисықтары	195
8.3. Металлохромды индикаторлар	198
8.4. Әдістің практикада қолданылуы	201
8.4.1 Судың жалпы кермектілігін анықтау	201
8.4.2 Кальций мен магнийді бірге жүргенде анықтау	201
8.4.3 Алюминийді анықтау	201
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар	202
Тест тапсырмалары	204

9 – ТАРАУ

ТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ РЕАКЦИЯЛАРЫ	208
9.1. Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігі	208
9.2. Тотығу-тотықсыздану реакцияларының бағытын анықтау ...	215
9.3. Тотығу-тотықсыздану потенциалына әртүрлі факторлардың әсері	218
9.3.1. Ерітіндінің иондық күшінің әсері.....	218
9.3.2. Ерітінді рН-ның әсері	218
9.3.3. Комплексті қосылыс түзілуінің әсері	220
9.3.4. Тұнба түзу реакциясының әсері	223
9.4. Тотығу-тотықсыздану реакцияларының жылдамдығы	223
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар	225
Тест тапсырмалары	227

10 – ТАРАУ

ТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ ТИТРЛЕУІ	232
10.1. Тотығу-тотықсыздану әдісінің сипаттамасы.....	232
10.2. Тотығу-тотықсыздану индикаторлары.....	237
10.3. Титрлеу қисығы	240
10.4. Тотығу-тотықсыздану титрлеуіндегі индикаторлық кателер	244
10.5. Әдістің практикада қолданылуы.....	246
10.5.1. Перманганатометрия.....	246
10.5.2. Бихроматометрия.....	249
10.5.3. Иодометрия.....	250
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар.....	253
Тест тапсырмалары.....	256

11- ТАРАУ

ТҰНБАҒА ТҮСІРУ ЖӘНЕ НАШАР ЕРИТІН ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ЕРІГІШТІГІ.....	261
11.1. Тұнба мен ерітінді арасындағы тепе-теңдік. Ерігіштік көбейтіндісі	261
11.2. Тұнбаға түсіру жағдайлары.....	265
11.3. Тұнбаны еріту жағдайлары және ерігіштікке әсер ететін факторлар.....	270
11.4. Тұнбаға түсіру процесін заттарды бөлуде қолдану.....	278
11.4.1. Фракциялық тұндыру	278
11.4.2. Тұнбаға түсіргіштің концентрациясын қадағалай отырып бөлу.....	280
11.4.2.1. Гидроксидтер түрінде бөлу.....	280

11.4.2.2. Сульфидтер түрінде бөлу.....	282
11.4.3. Тұнбалардың ерігіштігін пайдаланып, тұнбаларды бір– бірінен комплекстүзгіш қатысында бөлу.....	284
11.5. Тұнбалардың пайда болуы және олардың қасиеттері	286
11.5.1. Кристалды тұнбалар	287
11.5.2. Аморфты тұнбалар.....	291
11.5.3. Коллоидтардың пептизациясы.....	294
11.5.4. Қосарланатұну.....	294
11.5.4.1. Адсорбция.....	295
11.5.4.2. Окклюзия.....	296
11.5.4.3. Изоморфизм (аралас кристалдардың түзілуі).....	297
11.5.4.4. Соңынан тұну.....	298
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар.....	298
Тест тапсырмалары.....	300

12- ТАРАУ

ТҰНДЫРЫП	ТИТРЛЕУ	303
ӘДІСТЕРІ.....		
12.1. Тұндырып титрлеу әдісінің мәні.....		303
12.2. Титрлеу қисықтары.....		303
12.3. Эквивалентті нүктені анықтау жолдары.....		306
12.4 Әдістің практикада қолданылуы		311
12.4.1 Аргентометриялық титрлеу		312
12.4.2 Мырышты $K_4[Fe(CN)_6]$ ерітіндісімен титрлеп анықтау		312
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар.....		313
Тест тапсырмалары.....		315

13 – ТАРАУ

ГРАВИМЕТРИЯЛЫҚ АНАЛИЗ.....	319
13.1. Гравиметриялық анализдің негізі.....	319
13.1.1. Тұнбаның тазалығы, тұнбаны сүзу және жуу.....	321
13.1.2. Тұнбаны кептіру және құрыштау.....	323
13.2. Гравиметриялық анализде жүргізілетін есептеулер.....	324
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар.....	325
Тест тапсырмалары.....	327

14 – ТАРАУ

ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ АНАЛИЗ ӘДІСТЕРІ.....	329
14.1. Анализ әдістерінің сезімталдығы, қайталанымдығы, анықталу шегі, дәлдігі немесе дұрыстығы.....	331
14.2. Спектральды анализ әдістері, олардың классификациясы	

.....	334
14.2.1. Электромагниттік толқын табиғаты.....	335
14.2.2. Атом құрылысы және атом спектрінің пайда болуы.....	339
14.2.3. Молекула құрылысы және молекулалық спектрлердің пайда болуы.....	343
14.2.4. Жарық жұтудың негізгі заңы	346
14.2.5. Бугер-Ламберт-Бер заңынан ауытқу жағдайлары.....	351
14.2.6. Аддитивтік заңы.....	355
14.2.7. Спектральды сигналдарды байқау және тіркеу.....	359
14.2.8. Анализде қолданылатын құрылғылар.....	367
14.2.9. Анализдің практикада қолданылуы.....	370
14.2.10.Люминесценция.....	379
14.3. Электрохимиялық әдістердің жалпы сипаттамасы, оларды жіктеу тәсілдері.....	386
14.3.1. Электролиз.Электродтық потенциал, оған әсер ететін факторлар.....	393
14.3.2. Потенциометрия және потенциометриялық титрлеу.....	405
14.3.3. Индикаторлы электродтың потенциалын өлшеу.....	415
14.4. Кулонометриялық анализ.....	416
14.5 Вольтамперометриялық әдістер	417
14.5.1.Полярографиялық анализ.....	418
14.5.2.Амперометриялық титрлеу әдісі.....	428
14.6. Экстракция.....	430
14.7. Хроматография	443
14.8. Ионалмасу хроматографиясы.....	446
Бақылау сұрақтары мен жаттығулар.....	453
Тест тапсырмалары.....	454
НЕГІЗГІ ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....	462
ҚОСЫМША ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....	463

Оқу басылымы

*Бадавамова Гүлжан Луқпанқызы
Минажева Гүлиарат Салауатқызы*

АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Оқулық

Компьютерде беттеген *А.Г. Байнәсерова, Ш.Т. Қожабекова*

ИБ №

Басуға 03.06.2011 жылы қол қойылды. Пішімі 60x84 1/16. Көлемі 29,4 б.т.
Офсетті қағаз. Сандық басылыс. Тапсырыс № . Таралымы дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің «Қазақ университетің баспасы.
050040, Алматы қаласы, әл-Фараби даңғылы, 71.

«Қазақ университетің баспаханасында басылды