

Аналитикалық химия. Сандық талдау әдістері.

Дәріс №3.

1. Титриметрлік талдау негіздері. Титриметрлеуде қолданылатын реакцияларға қойылатын талаптар.
2. Титриметрлік әдістің жіктелуі: 1) қолданылатын реакция; 2) орындау тәсілі бойынша.
3. Қышқылды-негіздік титрлеу. Титрлеу қисықтары.
4. Қышқылды-негіздік индикаторлар. Олардың сипаттамалары, титрлеуге таңдау.

Реакцияларға қойылатын талаптар:

1. Реакция аяғына дейін 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 анықталатын затпен белгілі стехиометрлік 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* деп атайды. Титранттың теориялық жолмен есептелген мөлшері қосылған нүктені *титрлеудің эквивалентті нүктесі* дейді.

Әдістің жіктелуі

1. Қолданылатын реакция бойынша:

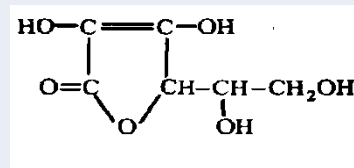
- қышқылды-негіздік титрлеу (*протолитометрлеу*): *алкалиметрлеу және ацидиметрлеу*;
- тотығу-тотықсыздану титрлеуі (*редоксиметрлеу*);
- комплексометрлік титрлеу (*комплексометрлеу*);
- тұнба алып титрлеу (*седиметрлеу*).

2. Орындау тәсілі бойынша:

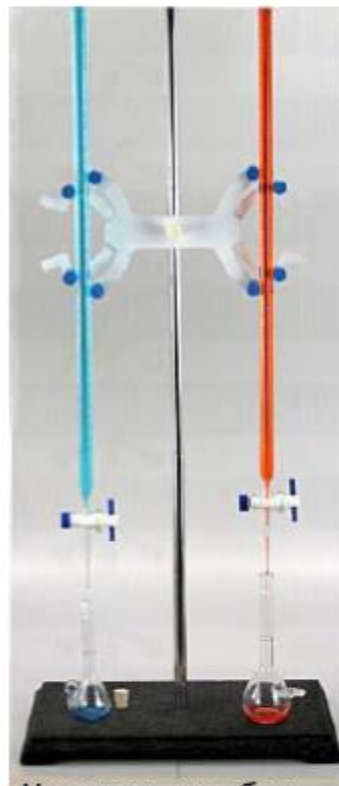
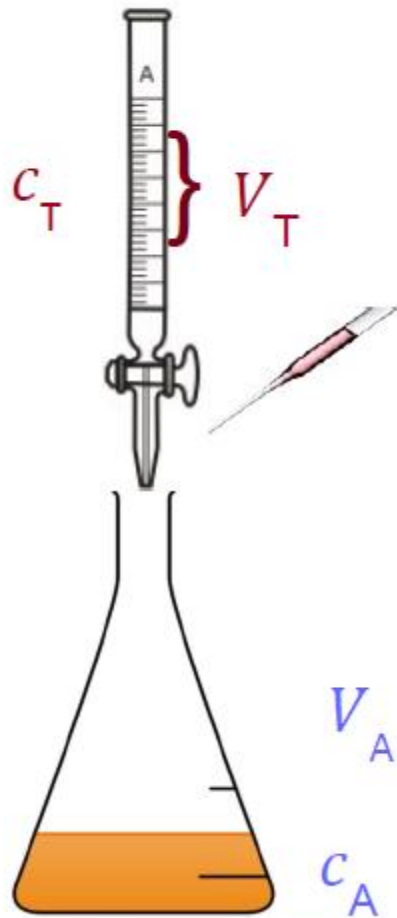
- тура титрлеу;
- кері титрлеу;
- орнын басу титрлеуі;
- жанама титрлеу.

Титриметрлік әдістердің жіктелуі

Титрлеу әдісі, реакцияның түрі	Титрлеу әдісінің нұсқасы	Титрант ретінде қолданылатын заттар
Қышқылды–негіздік титрлеу $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	Ацидиметрлеу (H_3O^+) Алкалиметрлеу (OH^-)	HCl NaOH, Na_2CO_3
Тотығу-тотықсыздану титрлеуі $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 =$ $= a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$	Перманганатметрлеу Иодметрлеу Дихроматметрлеу Броматметрлеу Иодатометрлеу Цериметрлеу Ванадатметрлеу Титанметрлеу Хромметрлеу Аскорбинметрлеу	KMnO_4 I_2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KBrO_3 KIO_3 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ NH_4VO_3 TiCl_3 CrCl_2
Комплексометрлік титрлеу $\text{M} + \text{L} = \text{ML}$	Меркуриметрлеу Комплексометрлеу	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ЭДТА
Тұндырып титрлеу $\text{M} + \text{X} = \text{MX}_{(\text{қатты})}$	Аргентометрлеу Меркурометрлеу	AgNO_3 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$



Титрлеу техникасы



Қолмен, көзбен
байқау

$$c_A = \frac{c_T V_T}{V_A}$$



Автоматты, аспаптық

Ерітінділер концентрациясын белгілеу тәсілдері

• *Титр*: $T_A = m(A)/V$, г/мл; мг/мл. $m(A) = T_A \cdot V_{ep.}$

• *Молярлы концентрация*: $C = n/V$, моль/л; ммоль/мл. $C = m/M \cdot V$; $m(A) = C \cdot M \cdot V$.

• *Эквиваленттің молярлы концентрациясы (C_H)*:
 $C(f_9) = n_9/V = m/M_9 \cdot V$, мэкв/л; ммэкв/мл.
 $m(A) = C(f_{экв}) \cdot M_9 \cdot V$.

• *Ерітіндінің проценттік концентрациясы*:

$$W(\%) = m(A) \cdot 100 / m(ep.);$$

$$\rho = m(ep.) / V(ep.); \quad m(ep.) = \rho \cdot V(ep.);$$

$$W(\%) = m(A) \cdot 100 / \rho \cdot V(ep.).$$

$$m(A) = \frac{W(\%) \cdot \rho \cdot V(ep.)}{100}; \quad T_A = \frac{W(\%) \cdot \rho}{100}.$$

$$C = \frac{M_{экв}(A)}{M(A)} \cdot C(f_{экв}) = f_{экв} \cdot C(f_{экв}).$$

$$C = \frac{T \cdot 1000}{M(A)};$$

$$C(f_{экв}) = \frac{T \cdot 1000}{M_{экв}(A)};$$

$$T = \frac{C \cdot M(A)}{1000};$$

$$T = \frac{C(f_{экв}) \cdot M_{экв}(A)}{1000};$$

$$T = \frac{W(\%) \cdot \rho_{ep.}}{100};$$

$$C = \frac{W(\%) \cdot \rho_{ep.} \cdot 1000}{M(A) \cdot 100};$$

$$C(f_{экв}) = \frac{W(\%) \cdot \rho_{ep.} \cdot 1000}{M_{экв}(A) \cdot 100}.$$

Титрлеу нәтижелерін есептеу.

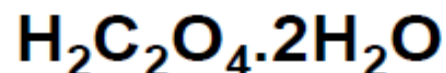
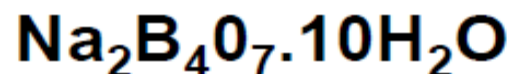
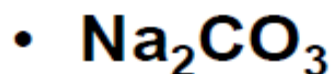
- *Титрлеудің эквивалентті нүктесі (т.э.н.)* – титранттың теориялық жолмен есептелген мөлшері қосылған нүкте .
- *Титрлеудің соңғы нүктесі (т.с.н.)*– тәжірибеде индикатордың түсінің өзгеруіне, не ерітіндінің электрохимиялық не физикалық қасиетінің өзгеруіне сүйеніп табылған нүкте.
- Эквиваленттер заңына сәйкес: $n_{Э(1)} = n_{Э(2)}$.

$$n_{Э(1)} = \frac{C_{Э(1)} \cdot V}{1000} \quad ; \quad n_{Э(2)} = \frac{C_{Э(2)} \cdot V}{1000} .$$

- $C_{Э(1)} \cdot V_1 = C_{Э(2)} \cdot V_2 ; \quad \frac{C_{Э(1)}}{C_{Э(2)}} = \frac{V_2}{V_1} .$

Қышқылды-негіздік титрлеу.

- Аналитикалық сигнал – *ерітінді рН.*



- Титрлеу қисықтары – $\text{pH} - V (f)$ координатасы
(жартылай логарифді координата)

- f - титрлеу дәрежесі; V - титрант көлемі.

Титрлеу қисығының нүктелерін есептеу

$$C_0 = C_T$$

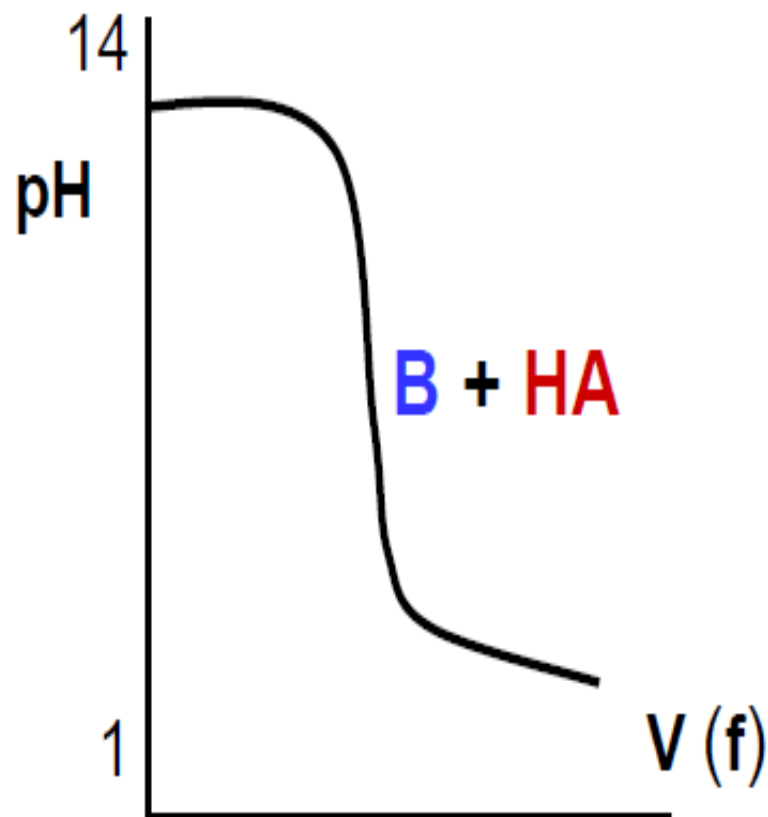
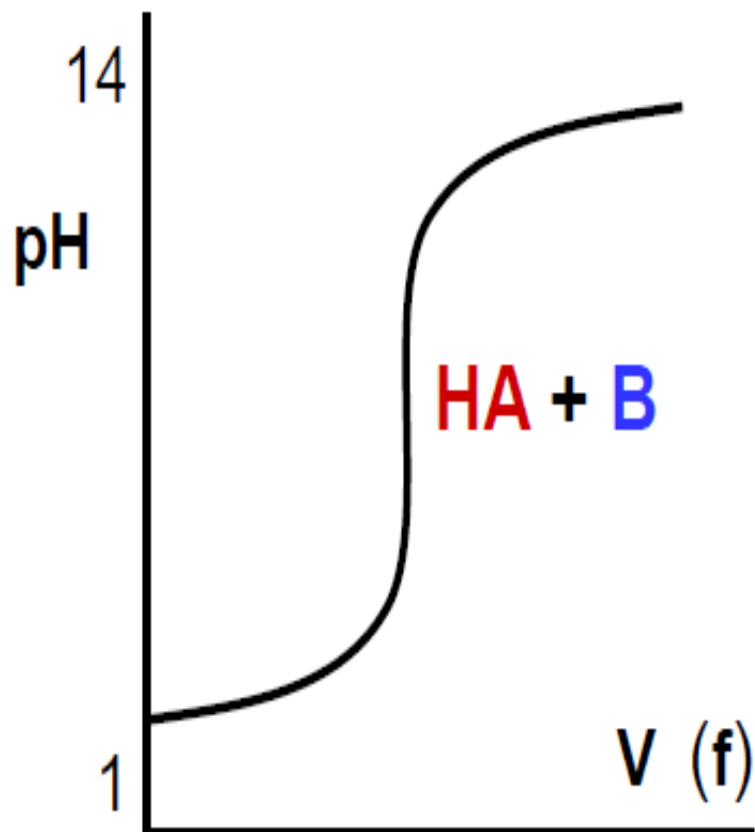
$$f = \frac{V_T}{V_0},$$

$$f = \frac{n_T}{n_0} = \frac{c_T V_T}{c_0 V_0} = \frac{c_T V_T}{c_T V_{\text{э.н.}}} = \frac{V_T}{V_{\text{э.н.}}}$$

$$[A] = \frac{c_0 V_0 - c_T V_T}{V_0 + V_T} = c_0 (1 - f) \frac{V_0}{V_0 + V_T}.$$

$$[T] = \frac{V_T c_T - V_{T(\text{э.н.})} c_T}{V_0 + V_T} = c_T (f - 1) \frac{V_{T(\text{э.н.})}}{V_0 + V_T}$$

Титрлеу қисықтары



Титрлеу қисықтарын құру принциптері

1. **Күшті** қышқыл + **күшті** негіз

2. **Күшті** негіз + **күшті** қышқыл

3. **Әлсіз** қышқыл + **күшті** негіз

4. **Әлсіз** негіз + **күшті** қышқыл

Күшті біртегізді қышқылды күшті негізбен титрлеу

ҚИСЫҒЫ: 10,0 мл 0,1М HCl + 0,1М NaOH

- **Титрлеуге дейін:** $\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-1} = 1.00$.
- **Экв.нүктеге дейін:** $[H^+] = (C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) / (V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}})$.
- **Экв.нүктеде:** $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$; $\text{pH} = 7.00$.
- **Экв.нүктеден кейін:** $[OH^-] = (C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) / (V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}})$;
 $[H^+] = 10^{-14} / [OH^-]$.

V_{NaOH} , мл	$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
0,00	$1.1 \cdot 10^{-1}$	1,00	$1.1 \cdot 10^{-13}$	13,00
5,00	$3.3 \cdot 10^{-2}$	1,50	$3.0 \cdot 10^{-13}$	12,50
9,00	$5.3 \cdot 10^{-3}$	2,30	$1.9 \cdot 10^{-12}$	11,70
9,90	$5.0 \cdot 10^{-4}$	3,30	$2.0 \cdot 10^{-11}$	10,70
9,99	$5.0 \cdot 10^{-5}$	4,30	$2.0 \cdot 10^{-10}$	9,70
10,00	$1.0 \cdot 10^{-7}$	7,00	$1.0 \cdot 10^{-7}$	7,00
10,01	$2.0 \cdot 10^{-10}$	9,70	$5.0 \cdot 10^{-5}$	4,30
10,10	$2.0 \cdot 10^{-11}$	10,70	$5.0 \cdot 10^{-4}$	3,30
11,00	$2.1 \cdot 10^{-12}$	11,70	$4.8 \cdot 10^{-3}$	2,30

Күшті біртегізді қышқылды күшті негізбен титрлеу:

10,0 мл 0,1М HCl + 0,1М NaOH

Титрлеу нүктелері	Ерітінді құрамы	Ерітінді қышқылдығын есептеу ($[H^+]$, $[OH^-]$, рН, рОН)
Титрлегенге дейін	0,1М HCl	$pH = -\lg [H^+] = -\lg C_{HCl} = \lg 10^{-1} = 1.00.$
Экв. нүктеге дейін	HCl+NaCl	$[H^+] = (C_{HCl} \cdot V_{HCl} - C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) / (V_{HCl} + V_{NaOH})$
Экв. нүкте	NaCl+H ₂ O	$[H^+] = [OH^-] = \lg 10^{-7}; pH = 7.00.$
Экв. нүктеден кейін	NaCl+NaOH	$[OH^-] = (C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}) / (V_{HCl} + V_{NaOH})$ $[H^+] = 10^{-14} / [OH^-].$

$V_{NaOH}, \text{мл}$	$[H^+]$	рН	$[OH^-]$	рОН
0,00	$1.1 \cdot 10^{-1}$	1,00	$1.1 \cdot 10^{-13}$	13,00
5,00	$3.3 \cdot 10^{-2}$	1,50	$3.0 \cdot 10^{-13}$	12,50
9,00	$5.3 \cdot 10^{-3}$	2,30	$1.9 \cdot 10^{-12}$	11,70
9,90	$5.0 \cdot 10^{-4}$	3,30	$2.0 \cdot 10^{-11}$	10,70
9,99	$5.0 \cdot 10^{-5}$	4,30	$2.0 \cdot 10^{-10}$	9,70
10,00	$1.0 \cdot 10^{-7}$	7,00	$1.0 \cdot 10^{-7}$	7,00
10,01	$2.0 \cdot 10^{-10}$	9,70	$5.0 \cdot 10^{-5}$	4,30
10,10	$2.0 \cdot 10^{-11}$	10,70	$5.0 \cdot 10^{-4}$	3,30
11,00	$2.1 \cdot 10^{-12}$	11,70	$4.8 \cdot 10^{-3}$	2,30

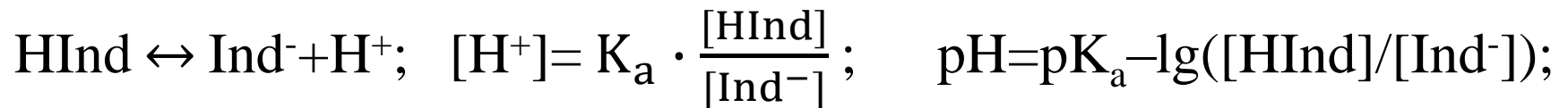
Эквивалентті нүктені тіркеу

Қышқылды-негіздік индикаторлар.

Хромофорлы топтар: $-N=N-$,

Ауксохромды топтар: NH_2- , OH^-

Индикаторлардың ионды-хромофорлы теориясы:



$$[Ind^-]/[HInd] \geq 10:1; \quad [Ind^-]/[HInd] \geq 1:10; \quad [Ind^-]/[HInd] \cong 1.$$

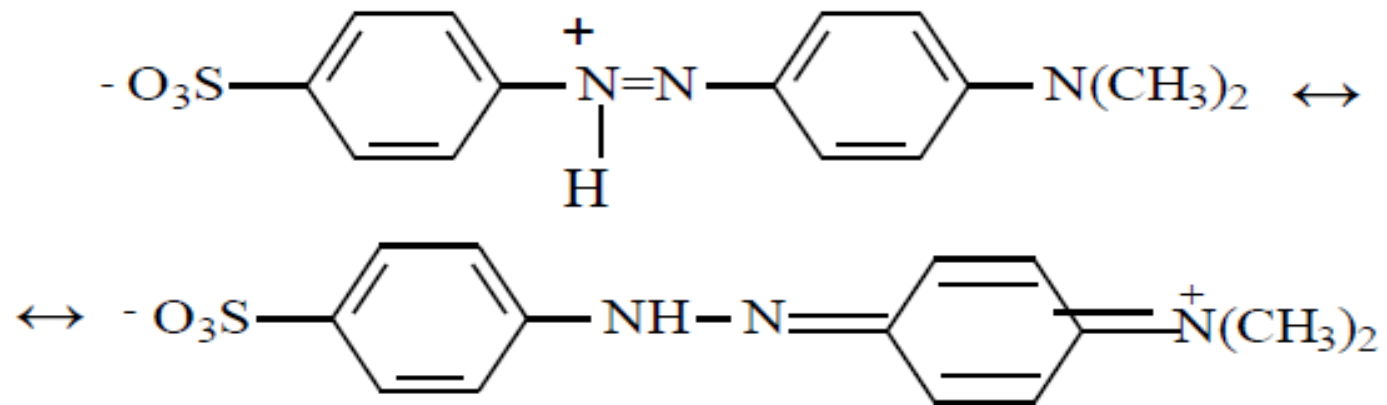
Индикатордың түсі ауысу аралығы: $\Delta pH = pK_a \pm 1.$

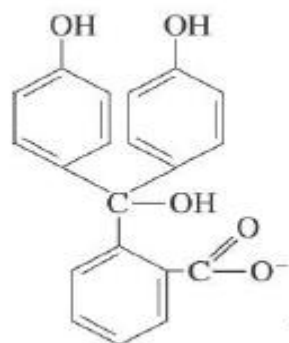
Индикатордың титрлеу көрсеткіші: $pT = pK_a .$

Қышқылды–негіздік индикаторлар (айғақтағыштар)

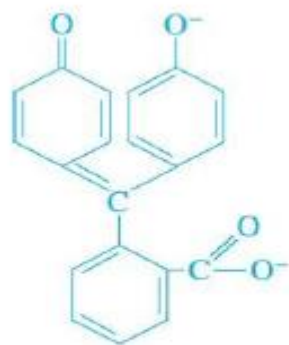
Индикатор (айғақтағыш)	Түс ауысуға сәйкес рН аралығы	pK_a (I=0)	Түсінің өзгеруі
Метилді күлгін	0-1,8	-	Сары – күлгін
Тимолды көк	1,2-2,8	1,65	Қызыл – сары
Метилді қызғылт-сары	3,1-4,4	3,70	Қызыл – сары
Бромкрезолды жасыл	3,9-5,4	4,90	Сары – көк
Метилді қызыл	4,4-6,2	5,00	Қызыл – сары
Бромтимолды көк	6,0-7,6	7,30	Сары – көк
Фенолды қызыл	6,4-8,2	8,00	Сары – қызыл
Тимолды көгі	8,0-9,6	9,20	Сары – көк
Фенолфталеин	8,2-9,8	9,30	Түссіз – қызыл
Тимолфталеин	9,3-10,5	9,60	Түссіз – көк
Ализаринді сары	9,7-10,8	-	Сары – қызыл

Метилді қызғылт сары (pH 3,1 - 4,4)
(*екі түсті*)





Түссіз



Қызыл



Фенолфталеин

(рН 8,2 – 10,0)

(од(бір түсті)й)

pH шкаласы

Индикатор	pH диапазоны							
	0	2	4	6	8	10	12	14
Метильді күлгін	Yellow		Violet					
Тимолды көк	Red		Yellow		Yellow		Blue	
Метильді-қызылт-сары		Red		Yellow				
Метильді қызыл			Red		Yellow			
Бромтимолды көк				Yellow		Blue		
Фенолфталеин					Colorless		Pink	
Ализаринді сары						Yellow		Red

Индикаторларға қойылатын талаптар:

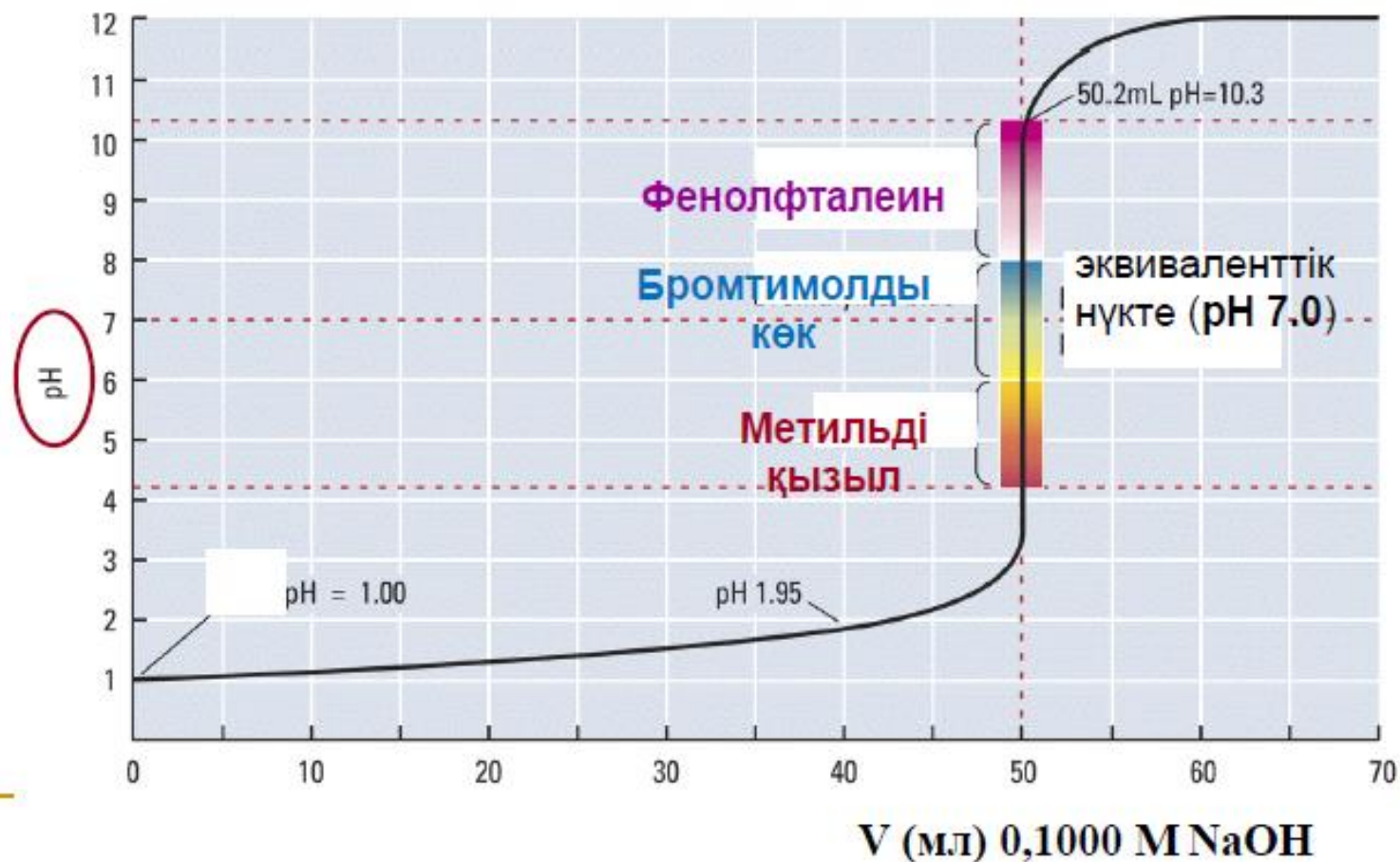
- Индикатордың жарық жұту қабілеті жоғары болуы шарт, тіпті индикатор ерітіндіде аз мөлшерде болса да оның түсінің боялуын адамның көзі ажырата алуы керек.
- Түстердің өзгеруі анық болуы керек.
- Түсі ауысу аралығы мейілінше қысқа, тар болуы шарт.

Индикаторларды титрлеуге таңдау:

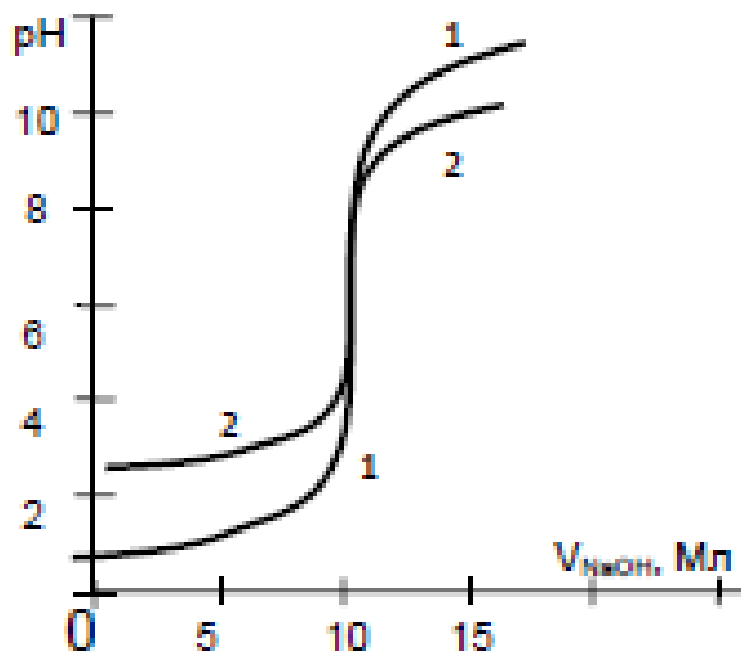
1. Индикатордың түсі ауысу аймағы (ΔpH) және титрлеу көрсеткіші (pT) титрлеу секірісі орын алатын аймаққа тұспа-тұс сәйкес келуі керек.

2. Титрлеудің секіріс аймағының шекарасы белгіленген дәлдікпен анықталады ($\pm 0.01\%$; ± 0.1 ; $\pm 1\%$)

Күшті қышқылды күшті негізбен титрлеудің соңғы нүктесін тіркеу



Титрлеу қисығын талдау және индикатор таңдау



1-10,00 мл 0,100 М НСІ +0,100 М NaOH

2-10,00 мл 0,010 М НСІ +0,010 М NaOH

- Титрлеу қисығының эквивалентті бөлігі – *pH секірісі* ($\Delta V = \pm 0.1$ мл):
 - 1) $\Delta pH = 3.30 \div 10.70$;
 - 2) $\Delta pH = 5.00 \div 9.00$;
- Титрлеудің эквивалентті нүктесі: $pH = 7.00$ (бейтараптану нүктесі).
- **Индикаторлар:**
 - метилді қызғылт-сары ($pT = 3,7$);
 - мет.қызыл ($pT = 5,0$);
 - бромтимолды көк ($pT = 7,3$);
 - фенолды қызыл ($pT = 8,0$);
 - фенолфталеин ($pT = 9,3$);
 - тимолфталеин ($pT = 9,6$) т.б.

Әлсіз бірнегізді қышқылды күшті негізбен титрлеу қисығы.

10,0 мл 0,1М CH₃COOH + 0,1М NaOH

- *Титрлеуге дейін:* $[H^+] = \sqrt{C^0_{HAc} \cdot K_a} = \sqrt{0.1 \cdot 1.8 \cdot 10^{-5}} = 1.35 \cdot 10^{-3}$. **pH=2.87.**
- *Экв.нүктеге дейін:* буф. **HAc+NaAc**; $[H^+] = K_a \cdot \frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}}$; $C_{NaAc} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V^0_{HAc} + V_{NaOH}}$;
 $C^*_{HAc} = (C^0_{HAc} \cdot V^0_{HAc} - C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) / (V^0_{HAc} + V_{NaOH})$;
- *Экв.нүктеде - **NaAc**:* $Ac^- + H_2O \leftrightarrow HAc + OH^-$; $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a}}$.
 C_{NaAc} ; $C_{NaAc} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V^0_{HAc} + V_{NaOH}}$; $[H^+] = 10^{-14} / [OH^-]$.
- *Экв.нүктеден кейін: **NaAc+NaOH**:*
 $[OH^-] = (C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - C^0_{HAc} \cdot V^0_{HAc}) / (V^0_{HAc} + V_{NaOH})$;
 $[H^+] = 10^{-14} / [OH^-]$.

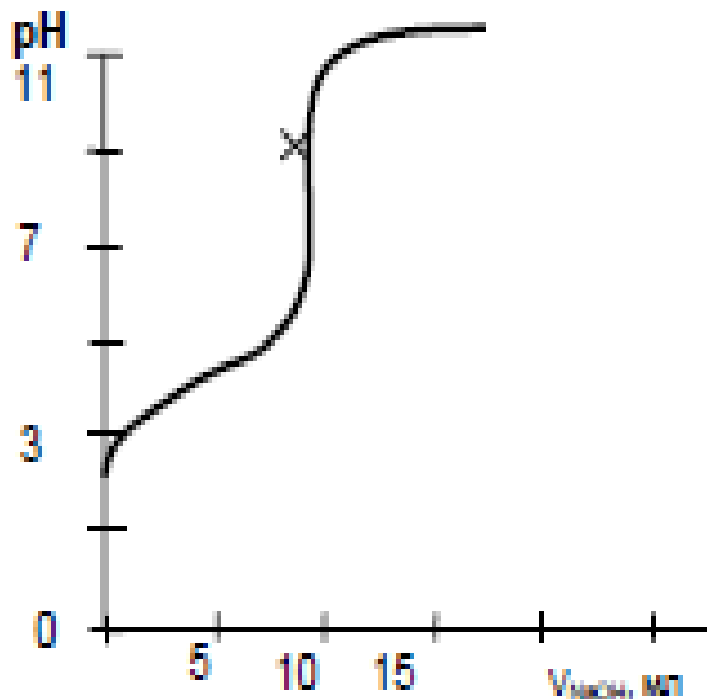
10,0 мл 0,1М CH₃COOH + 0,1М NaOH

$V_{\text{NaOH, мл}}$	$[\text{OH}^-]$	pOH	$[\text{H}^+]$	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	$1.82 \cdot 10^{-8}$	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

Әлсіз бірнегізді қышқылды күшті негізбен титрлеу.
10,0 мл 0,1М CH₃COOH + 0,1М NaOH

Титрлеу нүктелері	Ерітінді құрамы	Ерітінді қышқылдығын есептеу ([H ⁺], [OH ⁻], рН, рОН)
Титрлегенге дейін	0,1М HAc	$[H^+] = \sqrt{C^0_{HAc} \cdot K_a^{HAc}} = \sqrt{0.1 \cdot 1.8 \cdot 10^{-5}} = 1.35 \cdot 10^{-3} \text{M}$. pH=2.87.
Экв. нүктеге дейін	Буфер: HAc/Ac ⁻	$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}}$; $C_{NaAc} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V^0_{HAc} + V_{NaOH}}$; $C^*_{HAc} = (C^0_{HAc} \cdot V^0_{HAc} - C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) / (V^0_{HAc} + V_{NaOH})$
Экв. нүкте	NaAc+H ₂ O	$Ac^- + H_2O \leftrightarrow HAc + OH^-$; $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a}} \cdot C_{NaAc}$; $C_{NaAc} =$ $= \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V^0_{HAc} + V_{NaOH}}$; $[H^+] = 10^{-14} / [OH^-]$; pH=8.87.
Экв. нүктеден кейін	NaAc+NaOH	$[OH^-] = (C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - C_{HAc} \cdot V_{HAc}) / (V_{HAc} + V_{NaOH})$; $[H^+] = 10^{-14} / [OH^-]$.

Титрлеу қисығын талдау: 0,1М CH₃COOH + 0,1М NaOH



- Титрлеу қисығының эквивалентті бөлігі – *pH секірісі* ($\Delta V = \pm 0.1$ мл):
 $\Delta pH = 6.74 \div 10.70$;
- Титрлеудің эквивалентті нүктесі:
 $pH_{э.н.} = 8.87$ ($pH > 7.00$).
- **Индикаторлар:**
бромтимолды көк ($pT = 7,3$);
фенолды қызыл ($pT = 8,0$);
фенолфталеин ($pT = 9,3$);
тимолфталеин ($pT = 9,6$).