

Аналитикалық химия. (ОЗХТ)

Сандық талдау әдістері.

Дәрістер №3-4.

1. Титрлеу секірісі шамасына әсер ететін факторлар.
2. Көпнегізді қышқылдар мен негіздерді сатылай титрлеу.
3. Қышқыл-негіздік титрлеуді практикада қолдану.
4. Қышқылды-негіздік титрлеу қателіктері.
Индикаторлық қателіктер.

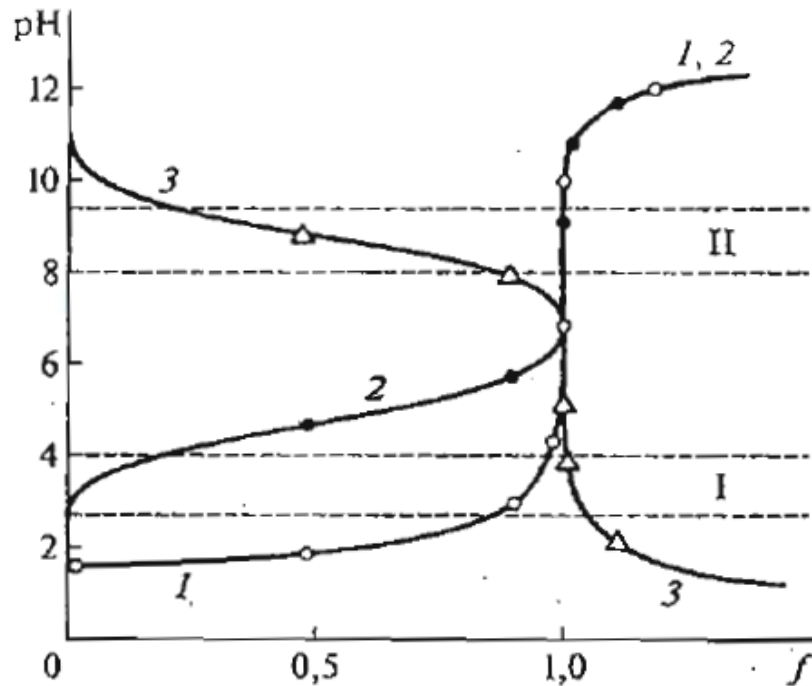
Индикаторларға қойылатын талаптар:

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

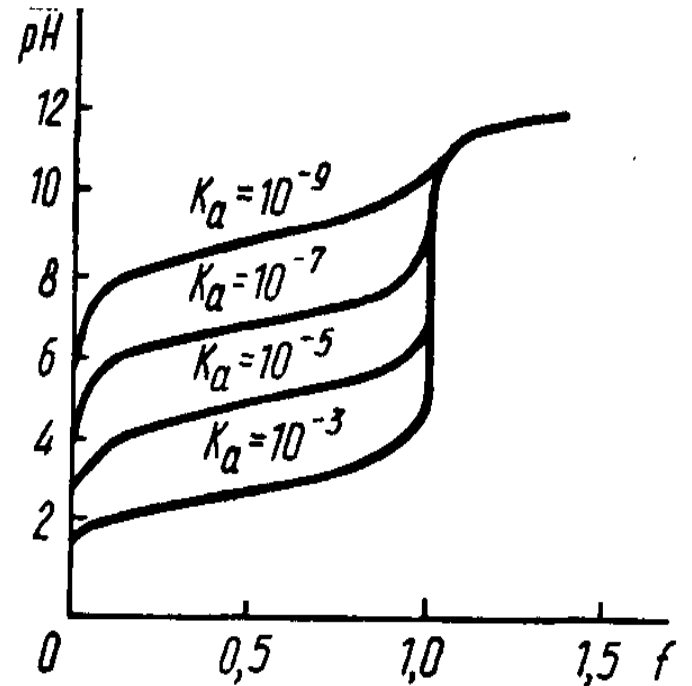
Индикаторларды титрлеуге таңдау:

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 ; $\pm 1\%$)

Титрлеу қисықтары

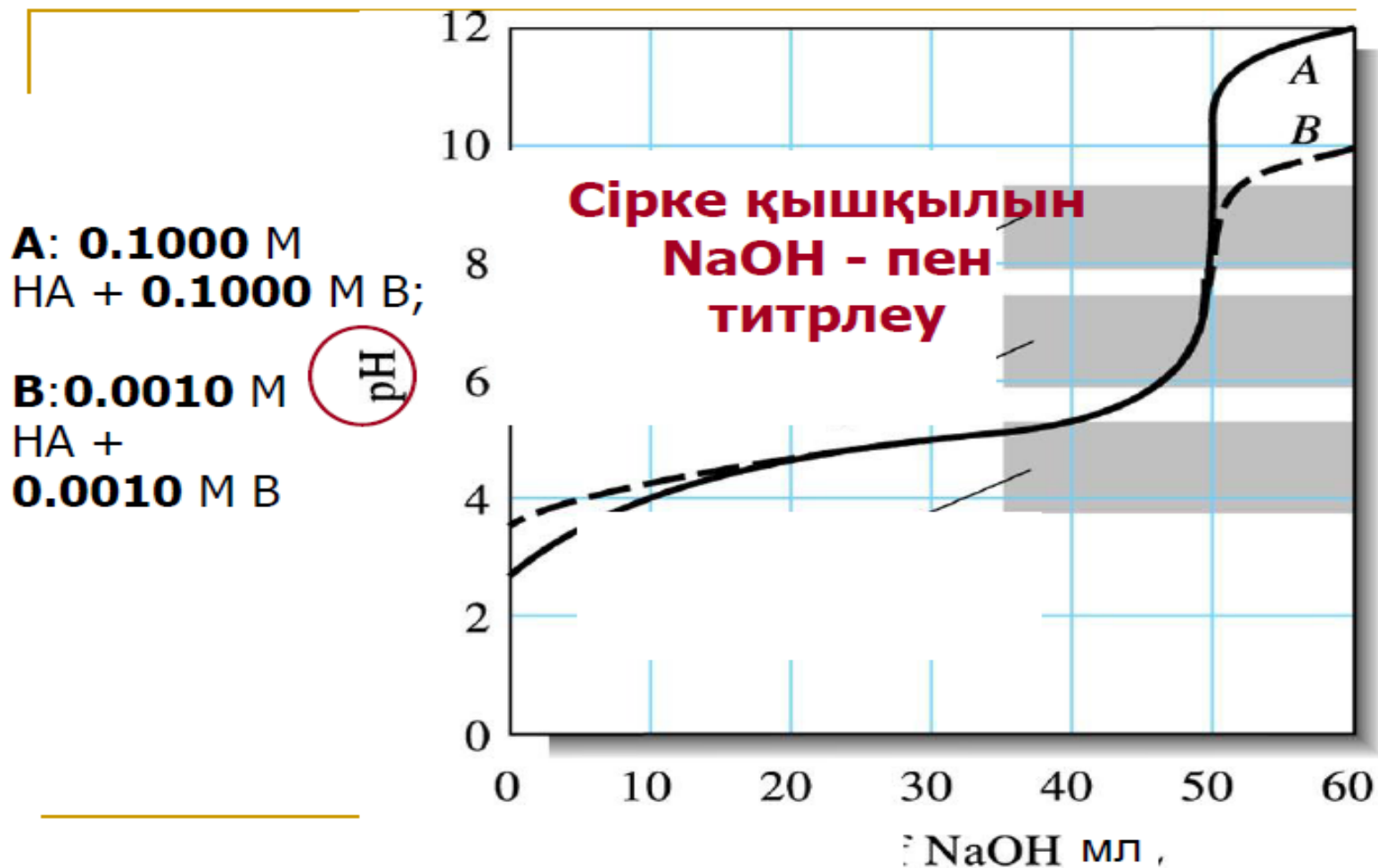


- 1 - 0,1M HCl + 0,1M NaOH
- 2 - 0,1M CH₃COOH + 0,1M NaOH
- 3 - 0,1M NH₃ + 0,1M HCl



Титрлеу секірісі шамасына қышқыл күшінің әсері

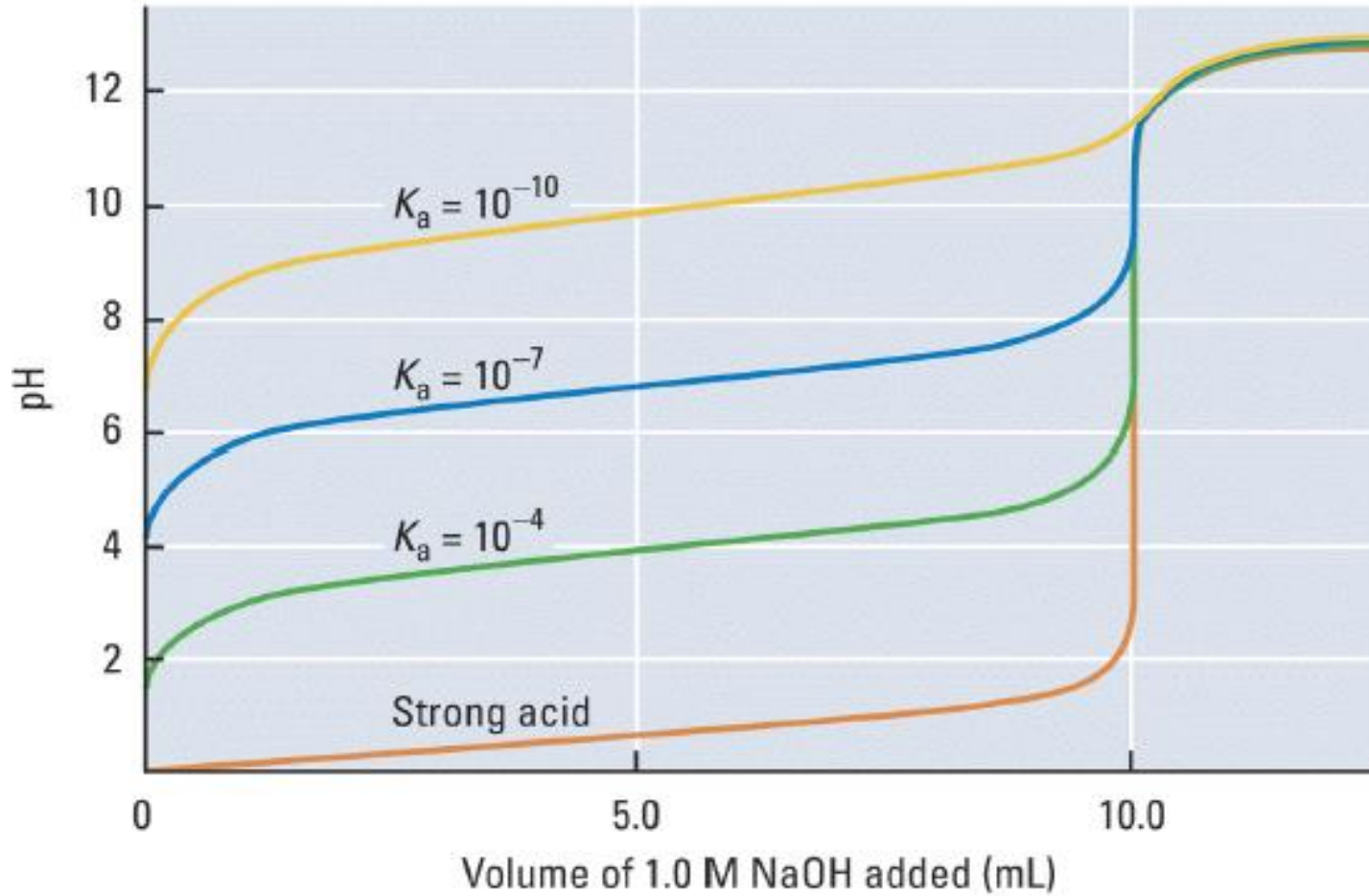
Титрлеу секірісі шамасына әрекеттесуші заттар концентрациясының әсері



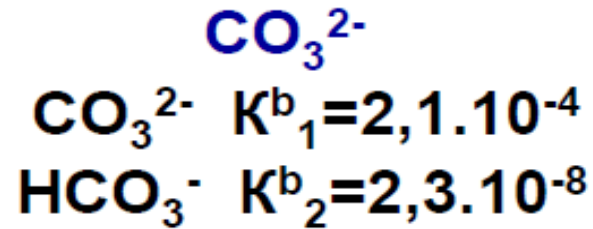
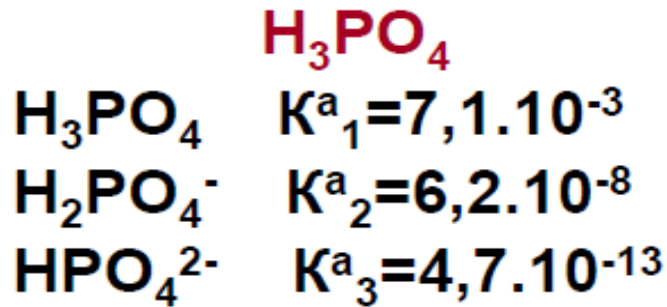
Титрлеу секірісі шамасына әсер ететін факторлар

- *анықталатын заттың диссоциациялану (қышқылдық, негіздік) константасы:* $K_{\text{дисс.}} < 5 \cdot 10^{-8}$ болғанда қышқылдар мен негіздер үшін титрлеу секірісі болмайды. Мысалы, H_3BO_3 ($K_a = 6 \cdot 10^{-10}$), NH_4^+ ($K_a = 6 \cdot 10^{-10}$), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($K_b = 2 \cdot 10^{-10}$), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($K_b = 2 \cdot 10^{-9}$) және т.б.
- *титрант пен анықталатын заттың концентрациясы:*
 - 1) күшті протолиттер үшін $C < 10^{-4}$ моль/л болғанда, ал әлсіз протолиттерде $C < 10^{-2}$ моль/л болғанда оларды титрлеу тәжірибе жүзінде мүмкін емес.
- *температура;*
- *ерітіндінің иондық күші.*

Титрлеу қисығының секірісіне қышқыл күшінің әсері.



Көпнегізді қышқылдар мен негіздерді сатылай титрлеу.



Сатылай титрлену шарттары:

- 1) $K_{a(1)}, K_{a(2)} \dots K_{a(n)}$ мәндері $K_{a(n)} \cdot C_{HA} \geq 1 \cdot 10^{-8}$ шартына сәйкес болуы керек;
- 2) екі константаның бір-бірінен мына қатынасқа $(K_{a(1)}/K_{a(2)}) \geq 1 \cdot 10^4$ сәйкес болатындай айырмашылығы болуы керек;

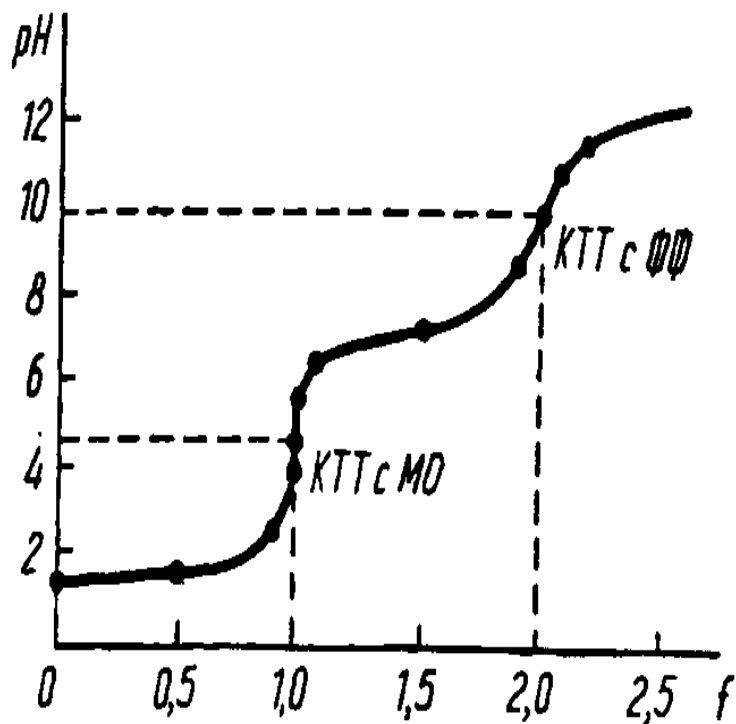
0,1M Na₂CO₃ + 0,1M HCl

- *Титрлеуге дейін: 0,1M Na₂CO₃. CO₃²⁻ + H₂O ↔ HCO₃⁻ + OH⁻ ;*
- $[OH^-] = \sqrt{C^0_{Na_2CO_3} \cdot K_{b(1)}} = \sqrt{0.1 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-3} M$; $[H^+] = 10^{-14} / [OH^-]$;
pH=11.66.
- *1 экв. нүктеге дейін: буф. HCO₃⁻ / CO₃²⁻ ; $[H^+] = K_{a(2)} \cdot \frac{C_{HCO_3^-}}{C_{CO_3^{2-}}}$; $C_{HCO_3^-} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{(V^0_{Na_2CO_3} + V_{HCl})}$; $C^*_{CO_3^{2-}} = (C^0_{CO_3^{2-}} \cdot V^0_{CO_3^{2-}} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}) / (V^0_{CO_3^{2-}} + V_{HCl})$;*
- *1 экв. нүктеде: NaHCO₃ , $[H^+] \cong \sqrt{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}} = \sqrt{5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11}} =$*
- *$= 5 \cdot 10^{-9} M$. $[H^+] = 5 \cdot 10^{-9} M$. pH=8.34.*
- *2 экв. нүктеге дейін: буфер H₂CO₃ / HCO₃⁻ ; $[H^+] = K_{a(1)} \cdot \frac{C_{H_2CO_3}}{C_{HCO_3^-}}$;*
- *2 экв. нүктеде: H₂CO₃ ; $[H^+] \cong \sqrt{K_{a(1)} \cdot C_{H_2CO_3}}$; pH=3.89.*
- *2 экв. нүктеден кейін: H₂CO₃ + HCl ; $[H^+] = C^*_{HCl}$.*
- *1 экв. нүктеде: Na₂CO₃ + HCl → NaHCO₃ + NaCl*
- *2 экв. нүктеде: Na₂CO₃ + 2HCl → H₂CO₃ + 2NaCl*

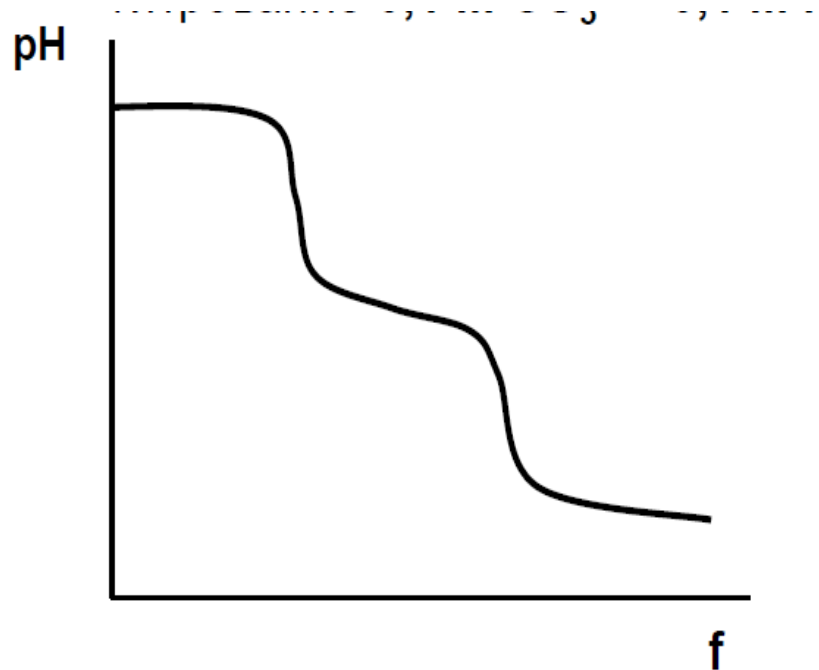
0,1M Na₂CO₃ + 0,1M HCl

V _{NaOH} , мл	[H ⁺], M	pH	[OH ⁻], M
0,00	2·10 ⁻¹²	11,66	5·10 ⁻³
5,00	5·10 ⁻¹¹	10.30	2·10 ⁻⁴
9,00	4.5·10 ⁻¹⁰	9.30	2·10 ⁻⁵
10,00	5·10 ⁻⁹	8.34	-
11,00	5.6·10 ⁻⁸	7.30	-
15.00	5·10 ⁻⁷	6.30	-
19.00	4.5·10 ⁻⁶	5.30	-
19.90	5·10 ⁻⁵	4.30	-
20.00	1.3·10 ⁻⁴	3.89	-
20.10	-	3.48	-
21.00	3.2·10 ⁻³	2.50	-
22.00	-	2.20	-
25.00	-	1.85	-
30.00	-	1.60	-

Көп негізді қышқылдар мен негіздерді титрлеу.



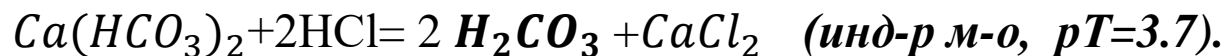
0,1M H_2SO_3 ерітіндісін 0,1M NaOH ерітіндісімен титрлеу қисығы



0,1M Na_2CO_3 ерітіндісін 0,1M HCl ерітіндісімен титрлеу қисығы

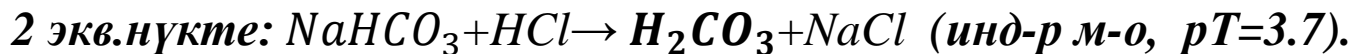
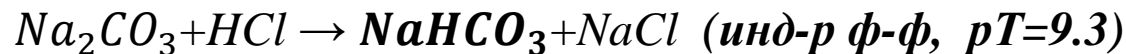
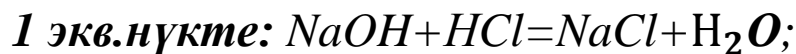
Қышқыл-негіздік титрлеуді практикада қолдану.

1. Судың карбонатты (уақытша) кермектілігін ($K_{\text{карб.}}$) анықтау.

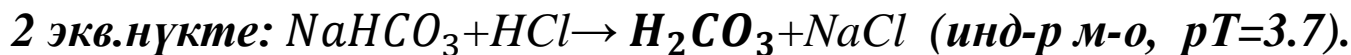


2. Карбонатты қоспаларды анықтау.

1) NaOH және Na_2CO_3 қоспасын талдау.

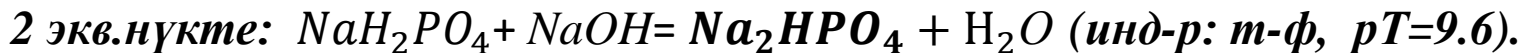
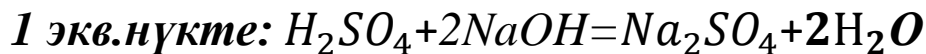


2) Na_2CO_3 және NaHCO_3 қоспасын талдау.



3) Винклер әдісі.

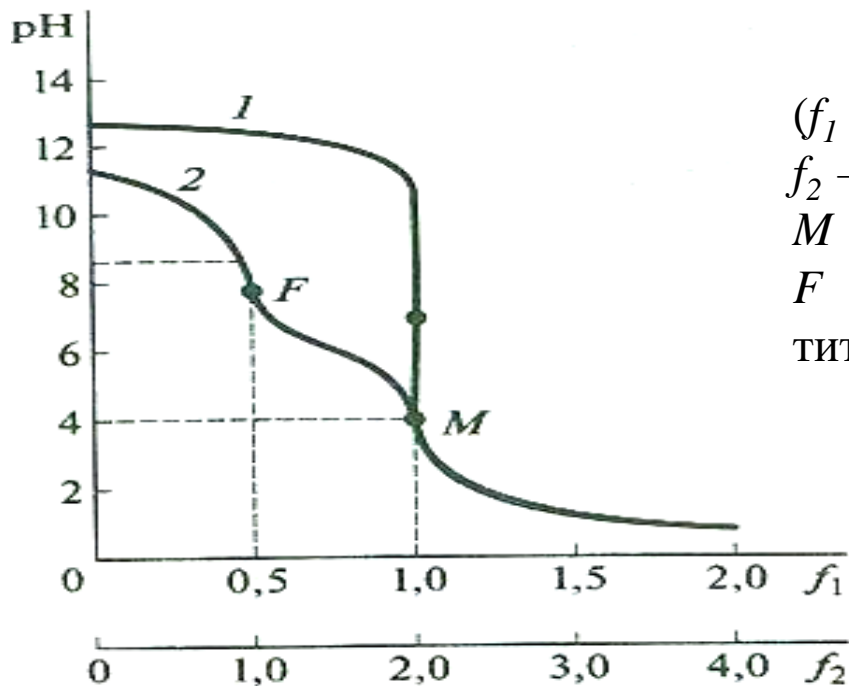
3. Фосфатты қоспаларды анықтау: ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ т. б.)



4. Борды анықтау. H_3BO_3 ($K_{a(1)}=6.10^{-10}$) + маннит, глицерин \rightarrow маннитбор қышқылы $K_a=5 \cdot 10^{-6}$).

5. Аммоний тұздарын және органикалық азотты анықтау. (СОӨЖ).

Иондар қоспасын екі индикатор қолданып титрлеу (Уордер әдісі)

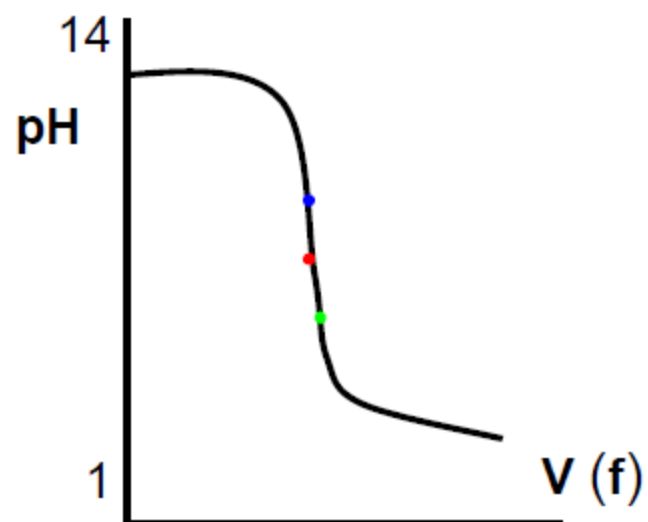
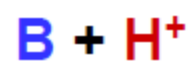
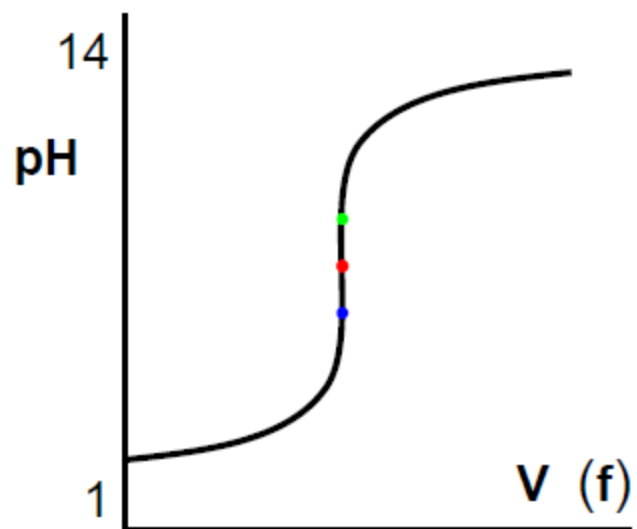
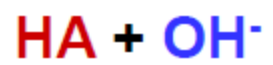


(f_1 – NaOH ерітіндісінің титрлену дәрежесі;
 f_2 – Na_2CO_3 ерітіндісінің титрлену дәрежесі;
 M – метилді қызғылт сары индикаторымен,
 F – фенолфталеин индикаторымен
титрлеудің соңғы нүктесі)

НСІ ерітіндісімен NaOH (1) және Na_2CO_3 (2)
ерітінділерін титрлеу қисықтары

Индикаторлық қателіктер

Титрленетін зат -титрант	Титрлеуді аяқтау жағдайлары	Қателікті тудыратын компонент, таңбасы
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{HA} + \text{OH}^-$	$pT < p\text{H}_{\text{ЭКВ.Н.}}$	H_3O^+ «-» HA «-»
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{HA} + \text{OH}^-$	$pT > p\text{H}_{\text{ЭКВ.Н.}}$	OH^- «+» OH^- «+»
$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{B}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$pT > p\text{H}_{\text{ЭКВ.Н.}}$	OH^- «-» B^- «-»
$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{B}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$pT < p\text{H}_{\text{ЭКВ.Н.}}$	H_3O^+ «+» H_3O^+ «+»



Индикаторлық қателіктерді есептеу

Водородная *Сутектік*

$$\text{ИҚ} = 10^{-\text{pT}} \cdot (V_0 + V_T) / C_0 V_0$$

Гидроксидная *Гидроксидтік*

$$\text{ИҚ} = 10^{(\text{pT}-14)} \cdot (V_0 + V_T) / C_0 V_0$$

Қышқылдық

$$\text{ИҚ} = 10^{(\text{pK}-\text{pT})} \cdot (V_0 + V_T) / V_0$$

Негіздік

$$\text{ИҚ} = 10^{(\text{pK}+\text{pT}-14)} \cdot (V_0 + V_T) / V_0$$

Титриметрлеудің бүгінгі күнгі мәселелері

Рутинді (жапшай) автоматтандырылған талдау

- металлургия
- тағамдық өнеркәсіп

Күрделі жүйелердегі құрамдастарды анықтау

- табиғи қосылыстардағы топтар (ДНК)
- жасанды полимерлердің құрамы
- табиғи нысандарды талдау

Биохимия

Стандартты үлгілерді жасау

Күрделі жүйелердің қасиеттерін анықтау

- тепе-теңдік константалары