

Титриметриялық талдаудың негіздері. Қышқылды негіздік титрледуің қисықтары, есептеу мен талдау. Индикаторлар.

Жоспар:

- 1. Реакцияларға қойылатын талаптар.**
- 2. Қолданылатын стандартты ерітінділер.**
- 3. Титриметриялық анализдегі әдістердің жіктелуі.**
- 4. Титриметриялық анализде қолданылатын концентрациялар.**

Негізгі анықтамалар:

Титриметриялық әдіс – бұл зерттелетін немесе анализденетін заттың көлемін өлшеуге арналған әдістер.

Титрлеу - бұл стандартты ерітіндіні анализдейтін ерітіндіге тамшылап эквивалентті нүктеге жеткенше қосу процесі.

Эквивалентті нүкте (э.н.)– қосылған титранттың анықтайтын затқа химиялық эквивалентті мәні.

Титрлеудің соңғы нүктесі (т.с.н.) - тәжірибеде индикатордың түсінің өзгеруіне немесе физикалық қасиетінің өзгеруіне байланысты табылады

Титрлейтін ерітіндіні жиі жұмысшы ерітінді немесе **титрант** деп атайды.

Титр – 1 мл ерітіндідегі еріген заттың грамм немесе миллиграмм мөлшері (Т).

Реакцияларға қойылатын талаптар:

- 1. Реакция аяғына дейін жүруі керек.**
- 2. Реакция үлкен жылдамдықпен жүруі керек.**
- 3. Ерітіндіде титрант тек анықтайтын затпен белгілі стехиометриялық қатынаста әрекеттесу керек.**
- 4. Эквивалентті нүкте дәл аныталуы тиіс.**
- 5. Титрант ерітіндісі стандартталған болуы керек.**

Стандартты ерітінділер

Ерітіндіні *стандарттау* – бұл оның дәл концентрациясын анықтау (қателігі $\leq \pm 0,1\%$).

Стандартты ерітінділерді даярлау тәсілдері:

1. Алғашқы заттың дәл өлшенген массасы бойынша ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, т.б.).
2. Концентрациясы жуық мәнімен белгілі ерітінді дайындалады да, оны белгілі стандартты ерітіндіні бойынша стандарттайды.
3. Фиксаналдарды қолдана арқылы.



х.ғ.к. Аргимбаева А.М.

Бірінші ретті стандарттарға қойылатын талаптар:

1. Зат химиялық таза болуы керек.
2. Заттың құрамы белгілі химиялық формулаға сәйкес болуы керек.
3. Заттың құрамы ауада тұрақты болуы керек.
4. Өлшеу қатесінің мәнін азайту үшін заттың молекулалық массасы үлкен болғаны қажет.

Титрлеуде қолданылатын өлшеуіш ыдыстары



Өлшеуіш колбалар



Бюреткалар



Пипеткалар

1) Жүретін реакциялар бойынша

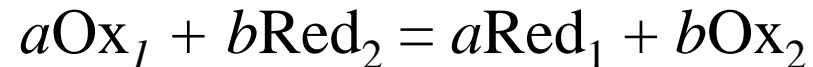
- Протондарды тасымалдау реакциялары

Қышқылды-негіздік (протолиттік) титрлеу



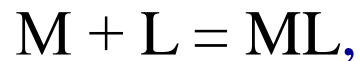
- электрондарды тасымалдау реакциялары

Тотығу-тотықсыздану титрлеу



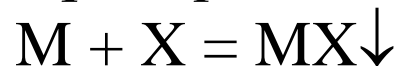
- Нашар диссоцияланатын комплексті қосылыстардың түзулуі

Комплексометрлік титрлеу



- Нашар еритін қосылыстар түзілуі

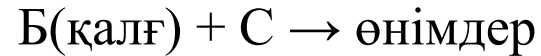
тұндырып титрлеу



2) Титрлеу жолы бойынша

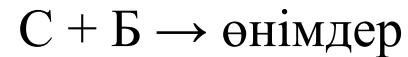
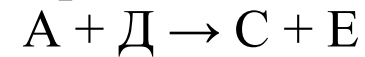
а) Тура титрлеу - анықтайтын зат концентрациясы белгілі ерітіндімен титрленеді $n(A)=n(B)$;

б) Кері титрлеу – анализденетін ерітіндіге артық мөлшерде «Б» зат алынады да, әрекеттеспей қалған «Б» заттың мөлшері «С» затпен титрленеді:



$$n(A) = n(B) - n(C)$$

в) Жанама (ауыстыру) титрлеу – Концентрациясы анықталуға тиісті А заты Д затымен әрекеттесіп, С және Е өнімдерін түзеді. Түзілген С немесе Е өнімін концентрациясы белгілі стандартты Б затының ерітіндісімен титрлейді:



$$n(A) = n(C) = n(B)$$

Титриметриялық анализде қолданылатын концентрациялар

- Ерітіндінің проценттік концентрация (ω) – 100 г ерітіндідегі еріген заттың грамм мөлшерімен белгіленеді, [% , м.ү.]
- Ерітіндінің молярлы концентрациясы – 1 л ерітіндіде еріген заттың моль(ммоль) санымен анықталады, [моль/л; М].
- Ерітіндінің эквивалентінің молярлы концентрациясы – 1 л ерітіндіде еріген заттың $\text{г}^*\text{экв}$ мөлшерімен анықталады,
[моль/л; н.] (нормальді концентрация).
- 1 ppm – еріген заттың миллиондық үлесі (1 part per million)
- 1 ppb – еріген заттың миллиарддық үлесі (1 part per billion)

Эквиваленттің молярлы массасы: $M_{\text{э}}(A) = M(A) \cdot f_{\text{экв}}(A)$

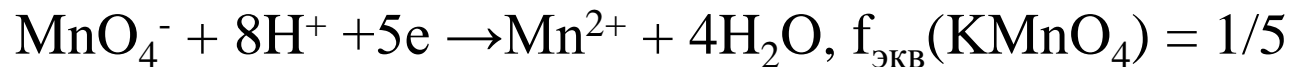
$f_{\text{экв}}(A)$ – заттың эквиваленттік факторы (реакция бойынш анықталады).

Мысалы:

а) қышқылды-негіздік реакция



б) тотығу-тотықсыздану реакция



Титриметриялық анализдің есептеулері келесі заңдарға негізделеді:

1. эквивалент заңы.
2. заттың массасын сақталу заңы.
3. заттың құрамын сақтау заңы.

$$T_A = \frac{c(f_{\text{экв}} A) \cdot \mathcal{E}_A}{1000}$$

$$c_A = \frac{T_A \cdot 1000}{\mathcal{E}_A}$$

$$m_A = \frac{c(f_{\text{экв}} B) V_B \mathcal{E}_A}{1000}$$

$$m_A = \frac{c(f_{\text{экв}} B) V_B \mathcal{E}_A}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал}}}$$

Анализ нәтижелерін өрнектеу

Өлшеудің нәтижесі	дұрыс	Дұрыс емес
Аналитикалық таразыда өлшенген заттың массасы	7,2430 г	7,243 г
0,1 мл градуирленген бюретка бойынша титранттың өлшенген көлемі	11,26 мл	11,2 мл 11,265 мл
Анализдің нәтижесі	51,45%	51,453%
Ерітіндінің концентрациясы	0,1070 моль/л	0,107 моль/л
Титр	0,003901 г/мл	0,00390122 г/мл 0,00390 г/мл

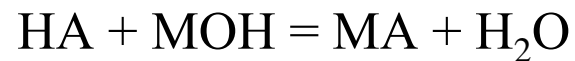
Қышқылды – негіздік титрлеу

х.ғ.к. Аргимбаева А.М.

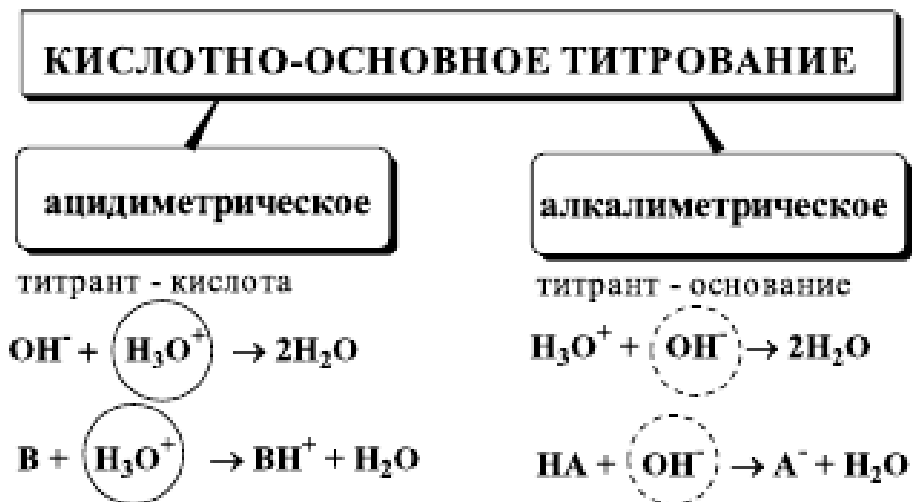
әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасы

Әдістің негізі

Қышқылды – негіздік титрлеу протондардың алмасу реакциясының өтуіне негізделген – қышқыл НА мен негіздің МОН арасындағы әрекеттесу



Титранттар	Мысалдар	стандарттар
Қышқылдар (ацидиметрия)	HCl H ₂ SO ₄ HClO ₃	Na ₂ CO ₃ , HgO Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O
Негіздер (алкалиметрия)	NaOH KOH	C ₆ H ₄ (COOH)COOK, H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O, Na ₂ C ₂ O ₄ , C ₆ H ₅ COOH, NH ₂ -SO ₃ H, HOOCCH ₂ CH ₂ COOH



Титранты и стандартные вещества

ТИТРАНТЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

ацидиметрия
сильные кислоты



алкалиметрия
щелочи

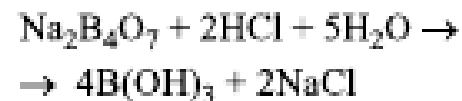


вторичные стандартные растворы

ПЕРВИЧНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ВЕЩЕСТВА В КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ТИТРОВАНИИ

для стандартизации
растворов кислот

декагидрат тетрабората натрия (бура)

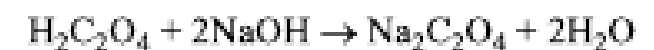


гидрокарбонат натрия, оксалат натрия



для стандартизации
растворов щелочей

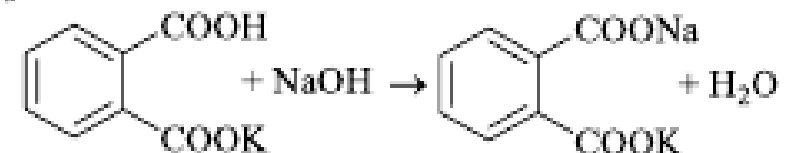
дигидрат щавелевой кислоты



бензойная кислота



гидрофталат калия



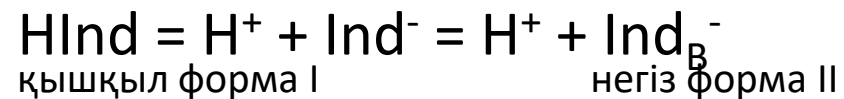
Титрлеудің соңғы нүктесін анықтау . Қышқылды- негіздік индикаторлар

Индикатор — бұл эквивалент нүктесінде немесе оның жанында көрінетін өзгерісті көрсететін зат.

Индикаторды таңдағанда мынадай талаптар қойылады:

- 1) Өзінің түсін дәл эквивалент нүктеде өзгертуі тиіс және оның титрлеу қатесі өте төмен болуы керек;
- 2) Индикатор ерітіндімен жоғары жылдамдықпен әрекеттесу қажет;
- 3) Түсі анық болу керек және өзгергенде тез байқалу керек;
- 4) Индикатордың түсі титранттың аз мөлшерінде өзгеруі тиіс;
- 5) Индикатор тұрақты болуы керек.

Қышқылдық-негіздік индикаторлар – суда әлсіз протолиттік қасиет көрсететін органикалық қышқылдар (HInd) мен негіздер (Ind).



Индикатордың түсу ауысу аралығы



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}_B^-]}{[\text{HInd}]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HInd}]}{[\text{Ind}_B^-]}$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}_B^-]}$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}_B^-]}$$

Әдетте адамның көзі екі боялған заттың қоспасынан жуық мәнмен 10 есе артық мөлшерде жүрген түрінің бояуын көреді.

$$pH = pK_a - \lg \frac{10}{1}$$

$$pH = pK_a - 1$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{1}{10}$$

$$pH = pK_a + 1$$

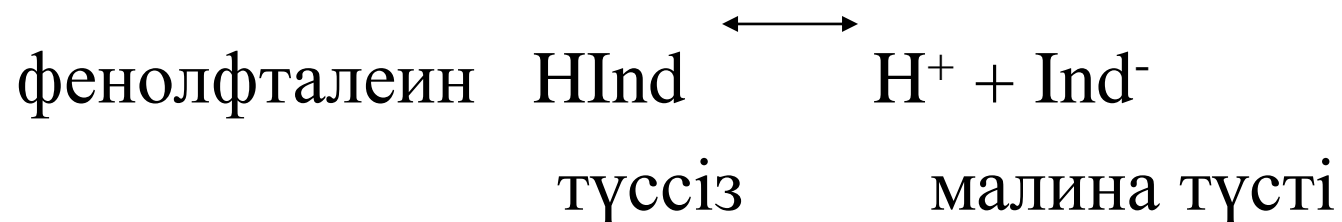
$$pH = pK_a \pm 1$$

Индикатор	pK_{инд.}	Түсі ауысу аралығы	pT	қышқылдық түрі	негіздік түрі
Метилді сары	3.1	2.4 – 4.0	3.0	ҚЫЗЫЛ	сары
Метилоранж	3.5	3.2 – 4.4	4.0	ҚЫЗЫЛ	сары
Метилді ҚЫЗЫЛ	5.0	4.2 – 6.2	5.5	ҚЫЗЫЛ	сары
Лакмус	7.0	5.0 – 8.0	7.0	ҚЫЗЫЛ	көк
Фенолды ҚЫЗЫЛ	8.0	6.8 – 8.2	7.5	сары	ҚЫЗЫЛ
Фенолфталеин	8.7	8.0 – 9.8	9.0	түссіз	күлгін-ҚЫЗЫЛ
Тимофталейн	9.6	9.3 – 10.5	10.0	түссіз	көк

Индикатордың ілімдері (теориялары)

1. Иондық теория (Аррениус теориясы)

Диссоциацияланбаған иондар немесе ионданбаған молекулалар және иондар әр түрлі түсті болады.



Иондық теорияның кемшілігі:

–Қышқылды және сілтілі түрлерінің түстері әртүрлі деген тұжырым, бірақ түстерінің болуы және өзгерісі туралы түсініктеме жоқ.

–Құрылымы мен түсі байланысты емес.

–Түсінің өзгеруі – иондық процесс, бірақ неге ол көп жағдайда ұзақ жүреді?

• **Иондық теорияның артықшылығы:** түстің өзгеру нәтижелерін сандық тұрғыдан түсіндіріп беру мүмкіндігі.

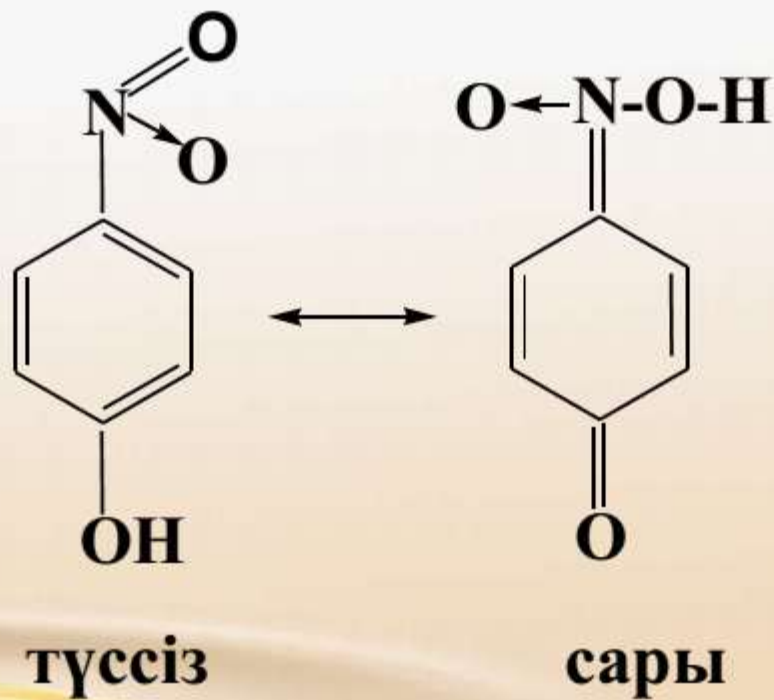
2. Хромофорлы теория

Бұл теория индикатордың құрамында ерекше топ болуына байланысты. Бұл топтарды хромофорлы деп атайды.

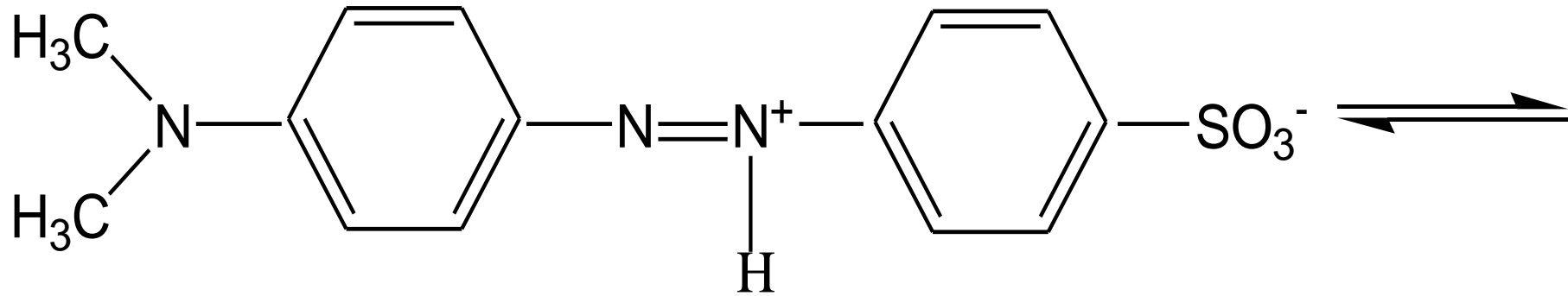


Индикатордың түс өзгеруі хромофорлы топтардың өзгеруіне байланысты (таутомериялық өзгеріске) болады. Индикатордың құрылысының өзгеруі оның түсінің өзгеруіне алып келеді.

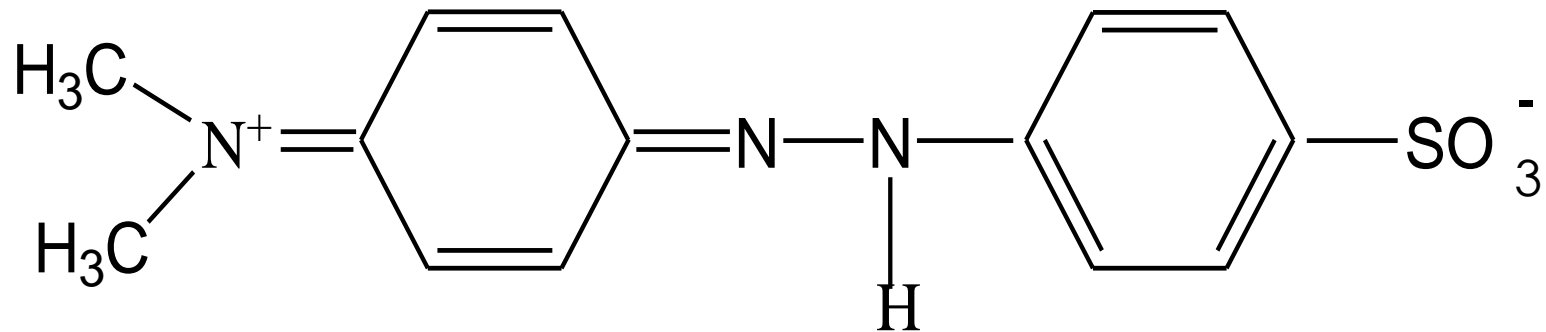
- **Түстің өзгеруі** – индикатордың құрылымын өзгертетін изомерлі ауысулардың нәтижесі:



Метилоранж

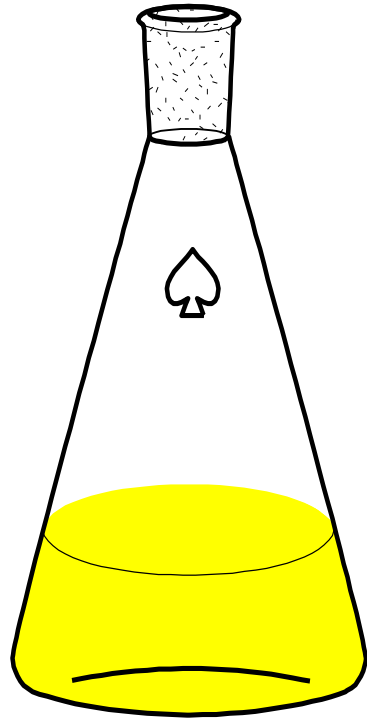


I (Ind⁻) Бейтарап және сілтілі ортада

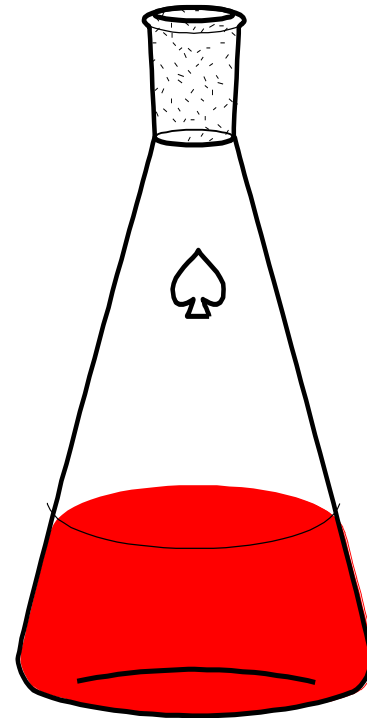


II (HInd) Қышқылды ортада

Метилоранж

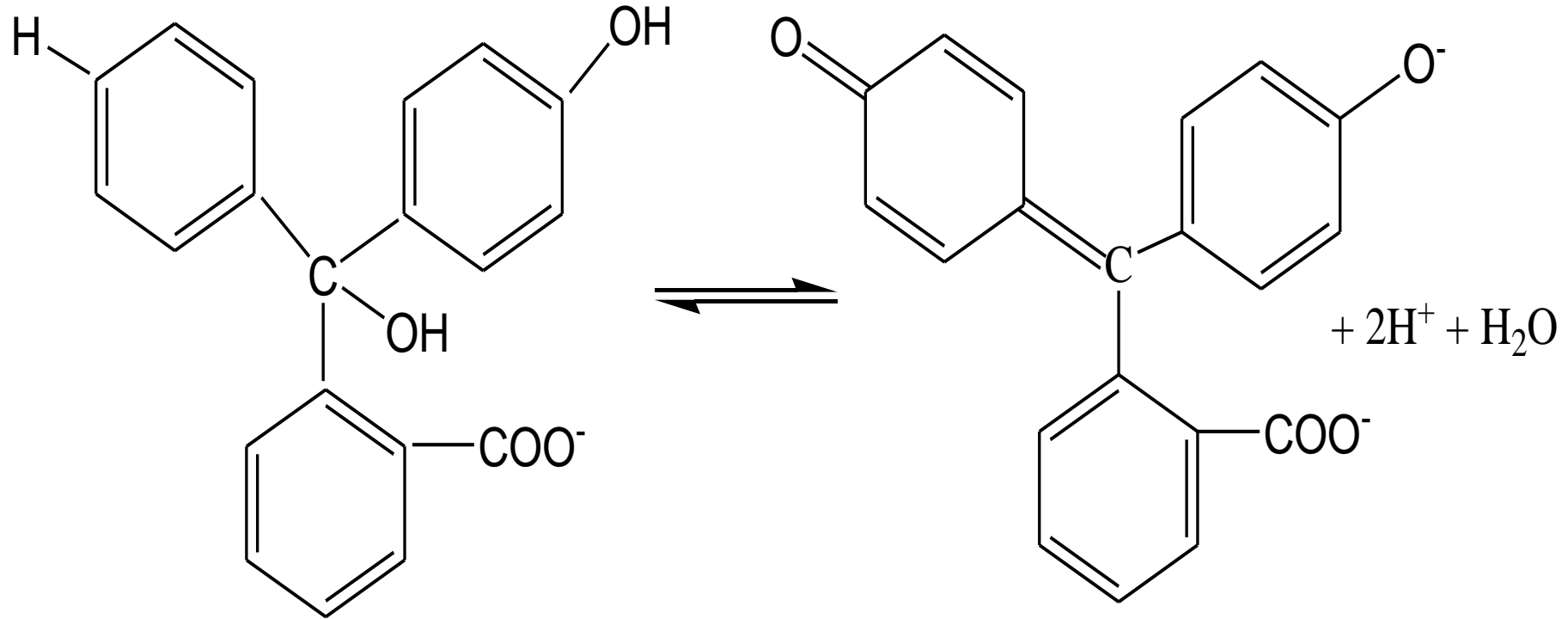


Сары түсті (сілтілі ортада)



Қызыл түсті
(қышқылды
ортада)

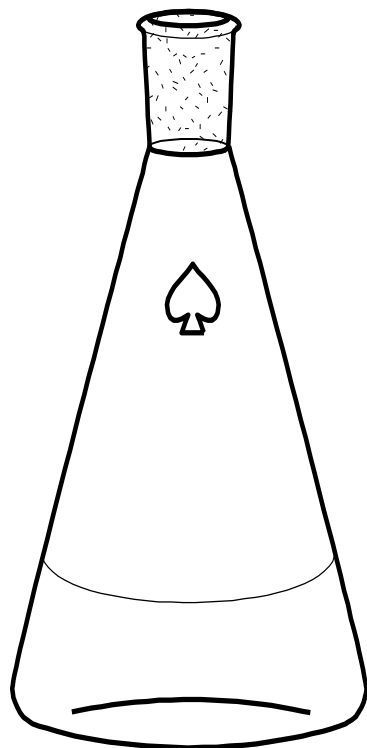
Фенолфталеин



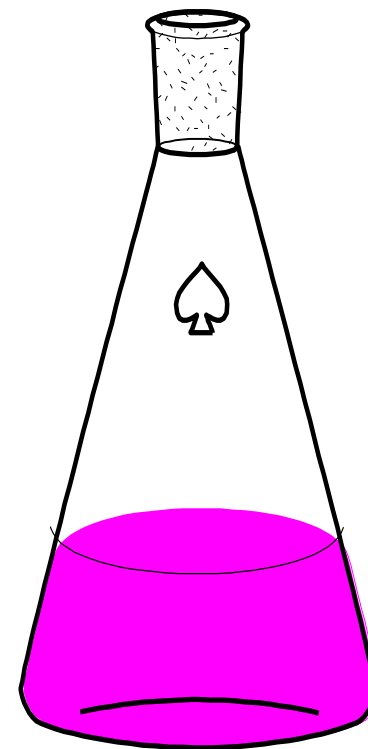
Түссіз (қышқылды және бейтарап ортада)

Күлгін түсті (сілтілі ортада)

Фенолфталеин



Түссіз



Күлгін түсті

Индикаторды таңдағанда мынадай талаптар қойылады:

- 1) Өзінің түсін дәл эквивалент нүктеде өзгертуі тиіс және оның титрлеу қатесі өте төмен болуы керек;**
- 2) Индикатор ерітіндімен жоғары жылдамдықпен әрекеттесу қажет;**
- 3) Түсі анық болу керек және өзгергенде тез байқалу керек;**
- 4) Индикатордың түсі титранттың аз мөлшерінде өзгеруі тиіс;**
- 5) Индикатор тұрақты болуы керек.**

Индикатордың түсінің өзгерту облысына (түсін өзгерту аралығы) мына факторлар әсер етеді:

- 1. Индикатордың концентрациясы;**
- 2. Еріген көміртек диоксиді;**
- 3. Бөгде бейтарап электролиттердің болуы;**
- 4. Еріткіштердің әсері;**
- 5. Ақуызды заттар мен коллоидтардың әсері;**
- 6. Температураның әсері.**

Титрлеу қисықтары – құйылған титранттың көлемі мен титрлеу процесінің өзгеретін параметр арасындағы графикалық өрнектеу.

Титрлеу қисықтарының маңыздысы

- таңдап алған реакцияларды титрлегенде пайдалануға бола ма?
- эквивалентті нүктені анықтауға мүмкіндік береді;
- қолайлы индикаторды таңдауға мүмкіндік береді.

Титрлеу әдісі	Жүйенің қасиеті
Қышқылды-негіздік титрлеу	pH – V (титрант)
Тотығу-тотықсыздану титрлеу	E - V (титрант)
Комплексонометрия	pM – V (титрант)
Тұндырып титрлеу	pM – V (титрант), pAn – V (титрант)

Титрлеудің секіруі – э.н. аймағында жүйенің қасиетінің күрт өзгеруі.

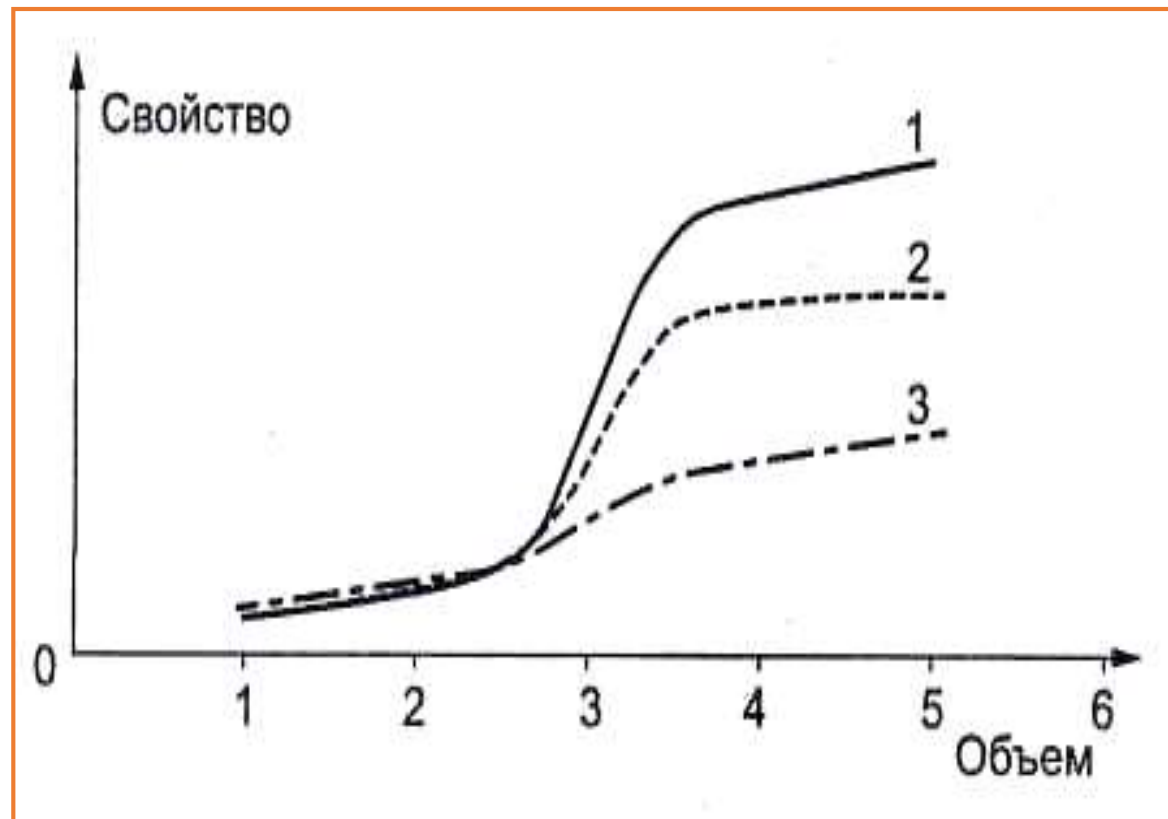
Титрлеудің секіру шамасы анықталады:

- титрлеу реакцияның тепе-теңдік константасының шамасымен,
- титрант пен титрленетін заттың табиғатымен,
- әрекеттесетін заттардың концентрациясымен,
- температурамен,
- жүйеде бөгде заттардың бар болуымен.

Қышқылды – негіздік титрлеудің қисықтары

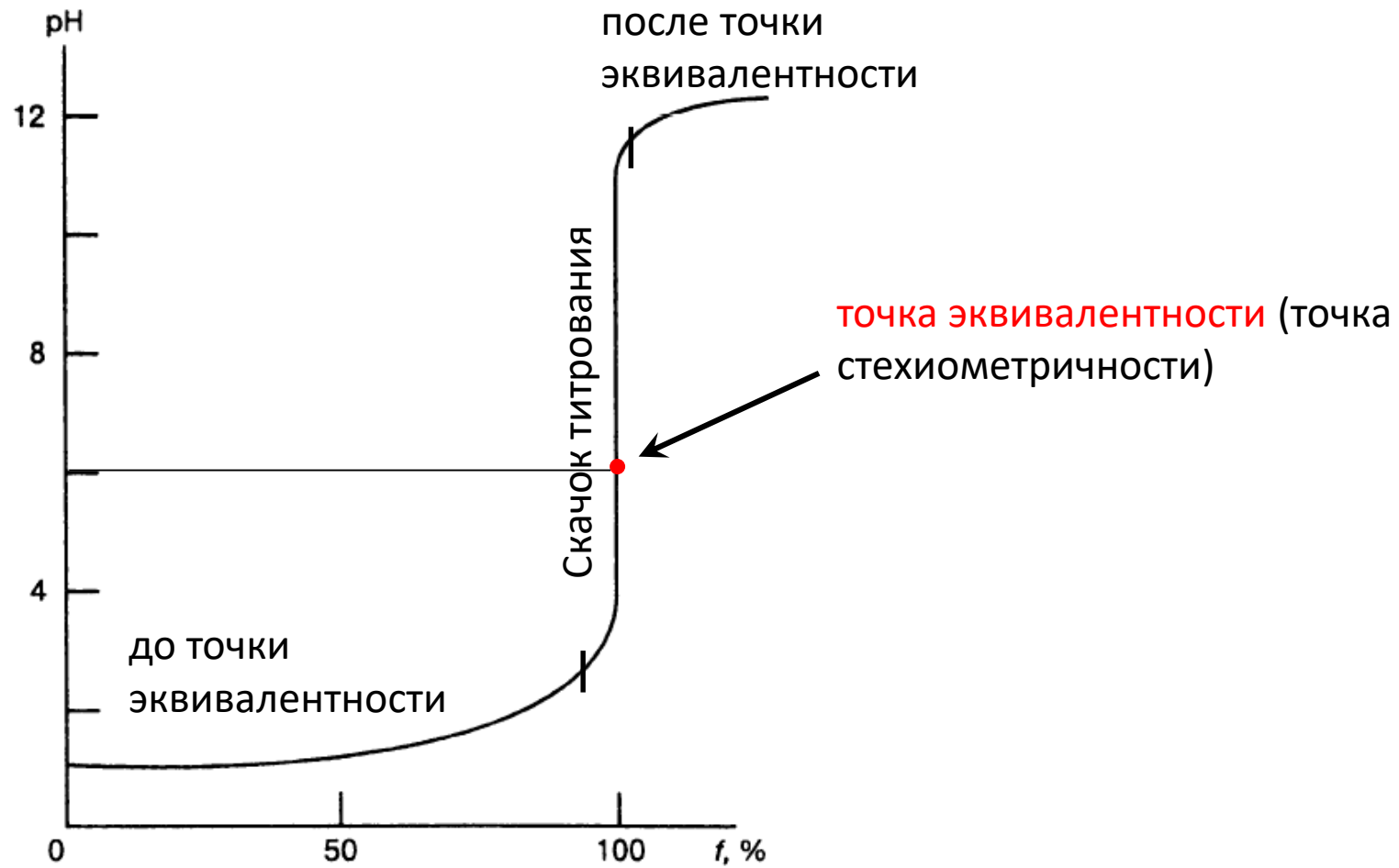
21

- 1 күшті қышқылды күшті негізбен титрлейді
- 2 әлсіз қышқылды күшті негізбен титрлейді
- 3 әлсіз қышқылды әлсіз негізбен титрлейді



х.ғ.к. Аргимбаева А.М.

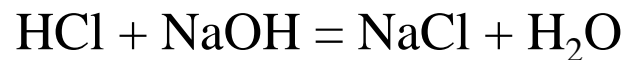
Анализ кривой титрования



Қисықтың әр түрлі бөліктеріне сәйкес келетін есептеулер:

- 1) Титрлеуге дейін;
- 2) эквивалентті нүктесіне дейін
- 3) Эквивалентті нүктесінде;
- 4) Эквивалентті нүктесінен кейін.

Күшті қышқылды күшті негізбен титрлеу



$$\begin{aligned} c(\text{HCl}) &= c_0 = 0,1\text{M}; & V(\text{HCl}) &= V_0 = 10,0 \text{ мл} \\ c(\text{NaOH}) &= c_T = 0,1 \text{ M} \end{aligned}$$

Титрлеу кезінде рН-тың мәндері

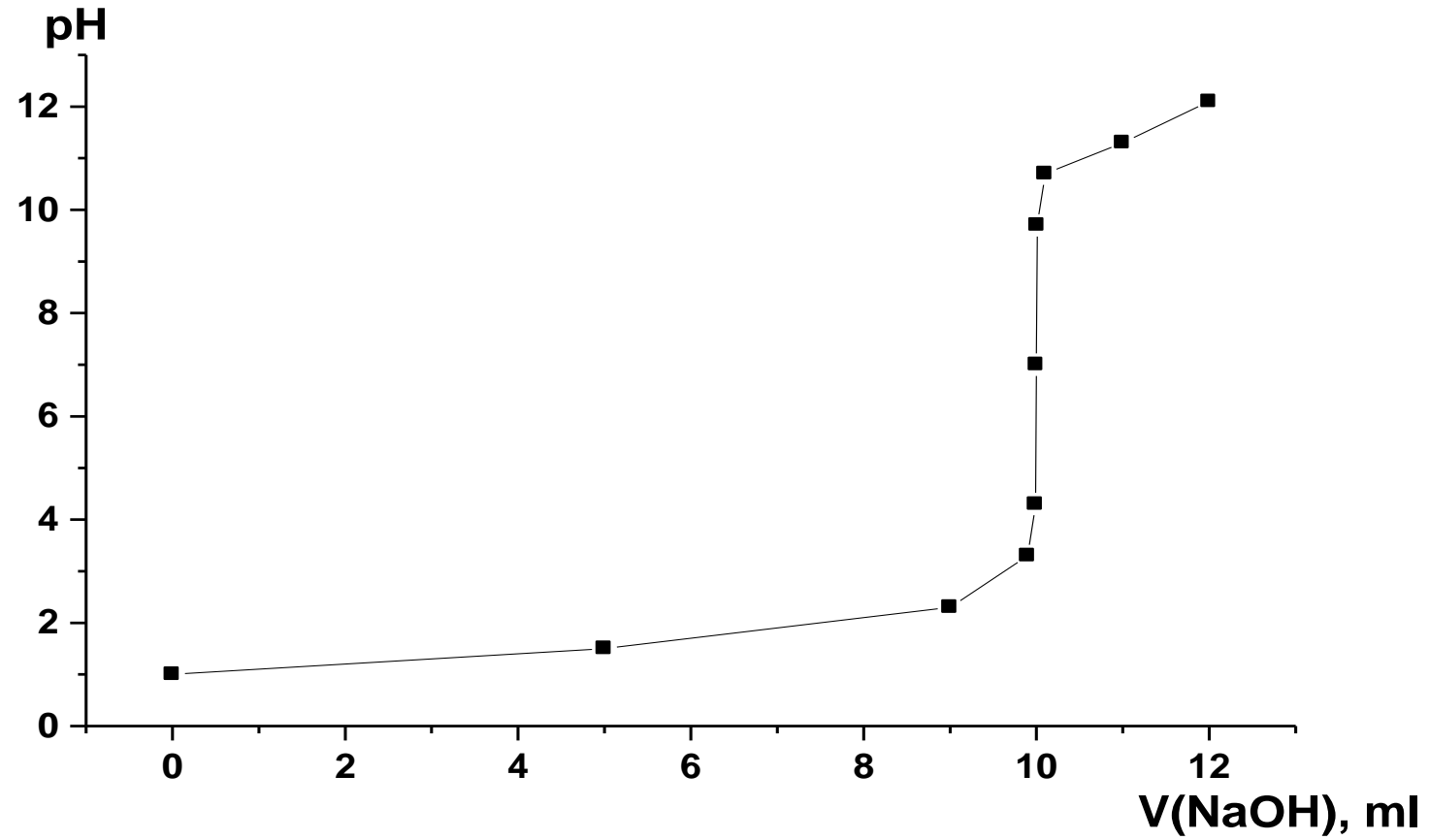
х.ғ.к. Аргимбаева А.М.

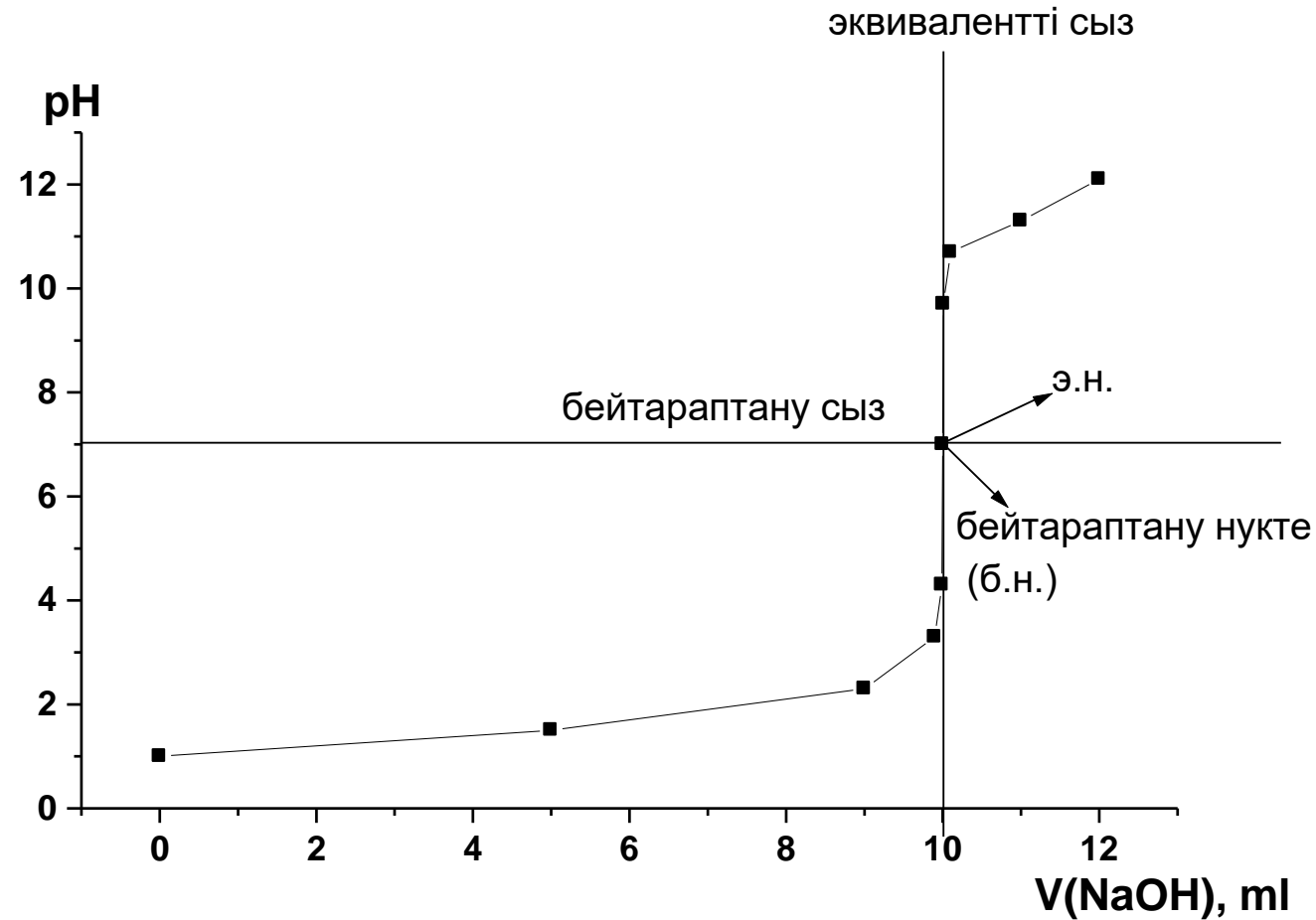
әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасы

Этап титрования	Қышқылдың титрленген үлесі, %	Титранттың көлемі, мл	Жалпы көлем	Ерітіндінің құрамы	Есептеу формуласы	pH
1	0	0	10	HCl	$[H^+] = c(HCl) = 0,1M$	1
2	50	5	15	HCl+NaCl	$[H^+] = \frac{c(HCl) \cdot V(HCl) - c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(HCl) + V(NaOH)} = \frac{0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 5}{10 + 5} = 0,033 M$	1,5
	99,0	9,90	19,90	HCl+NaCl	$[H^+] = \frac{0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,90}{10 + 9,90} = 5,025 \cdot 10^{-4} M$	3,3
	99,9	9,99	19,99	HCl+NaCl	$[H^+] = \frac{0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,99}{10 + 9,99} = 5,002 \cdot 10^{-5} M$	4,3
3	100	10	20	NaCl	$[H^+] = \sqrt{K_W} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} M$	7
4	Титранттың артығы 0,1 %	10,0 1	20,01	NaCl+NaOH	$[OH]^- = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH) - c(HCl) \cdot V(HCl)}{V(HCl) + V(NaOH)}$ $[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]}$ $[OH]^- = \frac{0,1 \cdot 10,01 - 0,1 \cdot 10}{10 + 10,01} = 4,997 \cdot 10^{-5} M$ $[H^+] = \frac{10^{-14}}{4,997 \cdot 10^{-5}} = 2,001 \cdot 10^{-10} M$	9,7
	Избыток титранта 1 %	10,1	20,10	NaCl+NaOH	$[OH]^- = \frac{0,1 \cdot 10,10 - 0,1 \cdot 10}{10 + 10,10} = 4,975 \cdot 10^{-4} M$	10,7

х.ғ.к. Аргимбаева А.М.

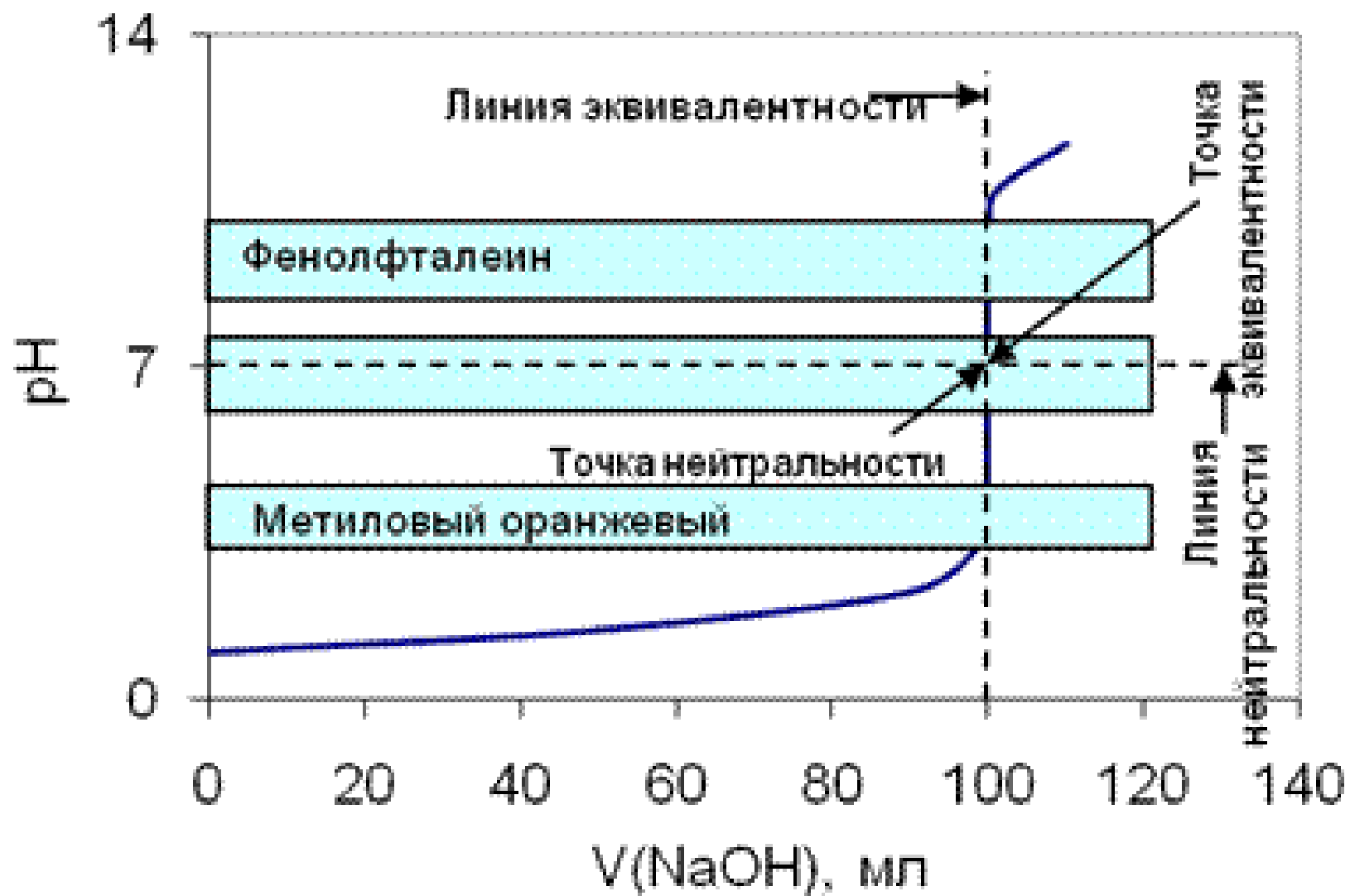
Титрлеу қисықты тұрғызу $\text{pH} = f(V(\text{NaOH}))$





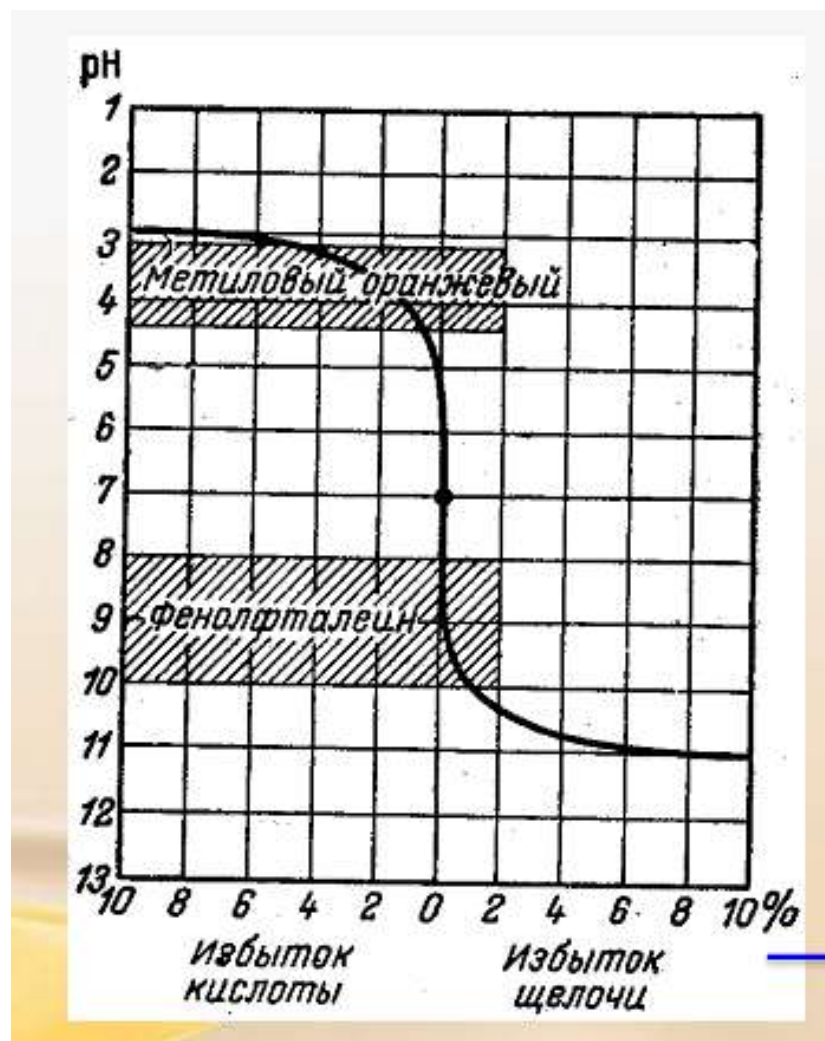
х.ғ.к. Аргимбаева А.М.

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасы



Индикаторды таңдау ережесі:

титрлеу индикаторының көрсеткіші (түс ауысу аралығы) титрлеу қисығында рН секіру аймағында жату керек



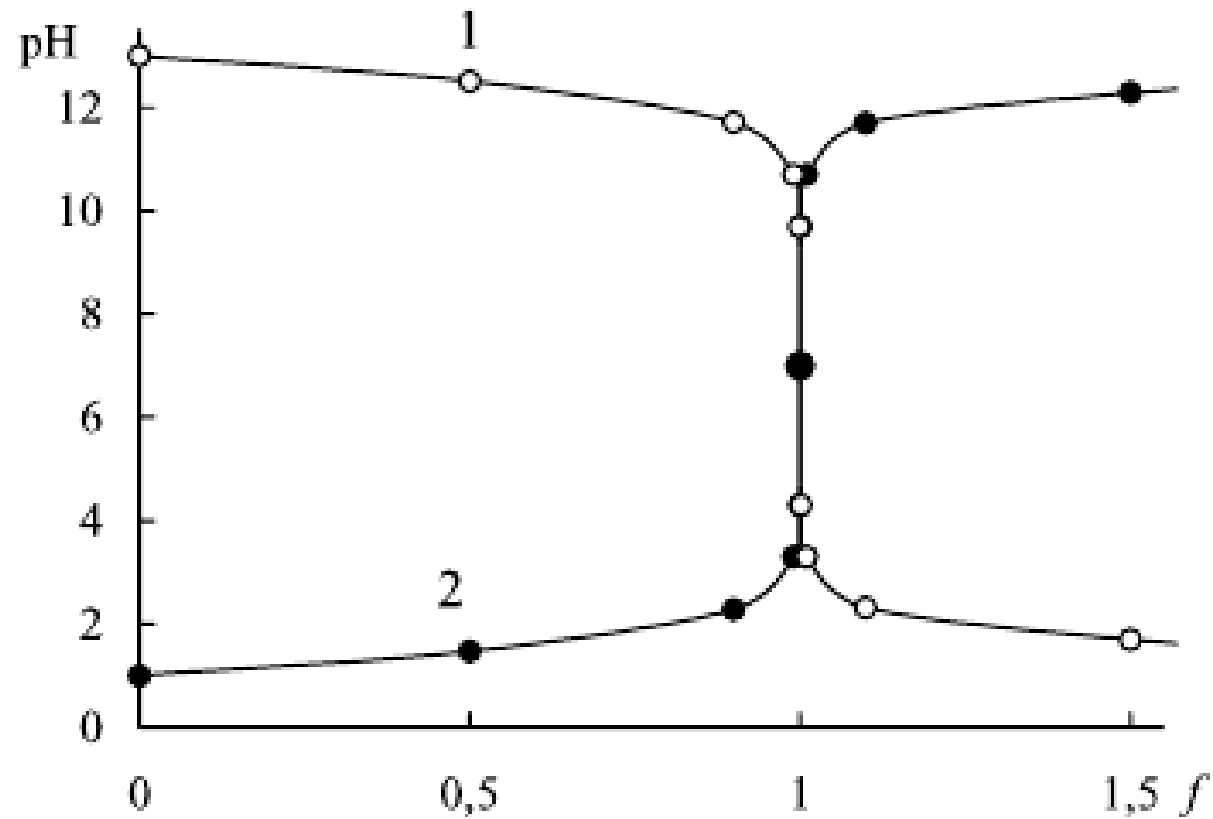


Рис. 13.1. Кривые титрования 0,10 М NaOH 0,10 М раствором HCl (1) и 0,10 М HCl 0,10 М раствором NaOH (2)

Анализ: 1) скачок титрования pH=3-11

2) В т.э. pH=7. Т.е. точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности

3) индикаторы: мо , мк, бромтимоловый синий, фенолфталеин др.

Титрование слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой

*Расчёты для построения кривой титрования
0,10 М НСООН ($pK_a = 3,75$) 0,10 М раствором NaOH*

f	Компонент, определяющий pH	Формула для расчёта pH	pH
0	слабая кислота НСООН	$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_0)$	2,38
0,100	буферная смесь НСООН/НСОO ⁻	$pH = pK_a - \lg \frac{1-f}{f}$	2,80
0,500	то же	аналогично	3,75
0,900	то же	аналогично	4,74
0,990	то же	аналогично	5,75
1,00	слабое основание НСОO ⁻	$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a + \lg \frac{C_0}{1+f})$	8,22
1,01	сильное основание OH ⁻	$pH = pK_w + \lg(C_{0,T} \cdot \frac{f-1}{1+f})$ см. табл. 13.1	10,7
1,10	то же	аналогично	11,7
1,50	то же	аналогично	12,3

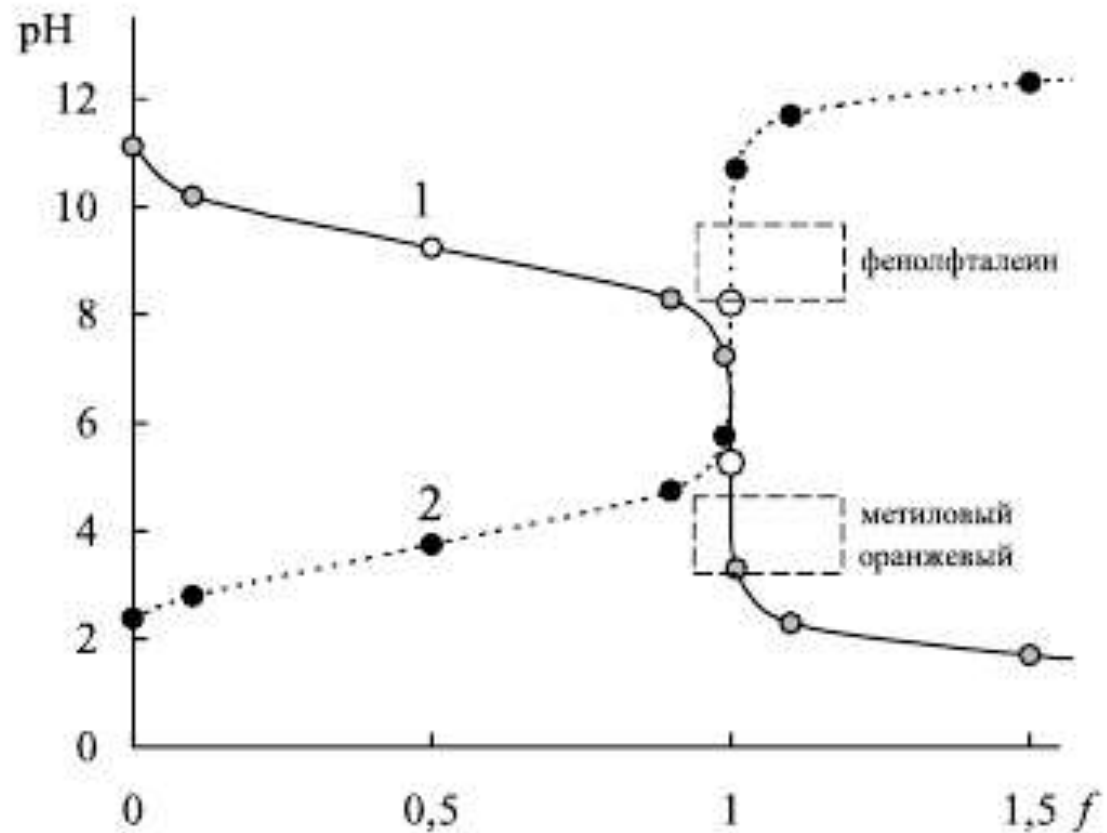


Рис. 13.2. Кривые титрования слабого основания ($0,10\text{ M NH}_3$ $pK_{BH^+}=9,24$) сильной кислотой (1) и слабой кислоты ($0,10\text{ M HCOOH}$ $pK_a=3,75$) сильным основанием (2).

Анализ: 1) т.э. не совпадает с т.н.

2) индикаторы: в 1 случае – мо. Во 2 случае - фенолфталеин

Факторы, влияющие на величину скачка титрования

На величину скачка титрования в кислотно-основном титровании влияют:

- концентрация титруемого вещества и титранта,
- сила титруемой кислоты или основания,
- температура,
- ионная сила раствора.

концентрация растворов, моль/л

1
0,1
0,01
0,001

скачок титрования, ΔpH

$\sim 10,7 - 3,3 = 7,4$
 $\sim 9,7 - 4,3 = 5,4$
 $\sim 8,7 - 5,3 = 3,4$
 $\sim 7,7 - 6,3 = 1,4$

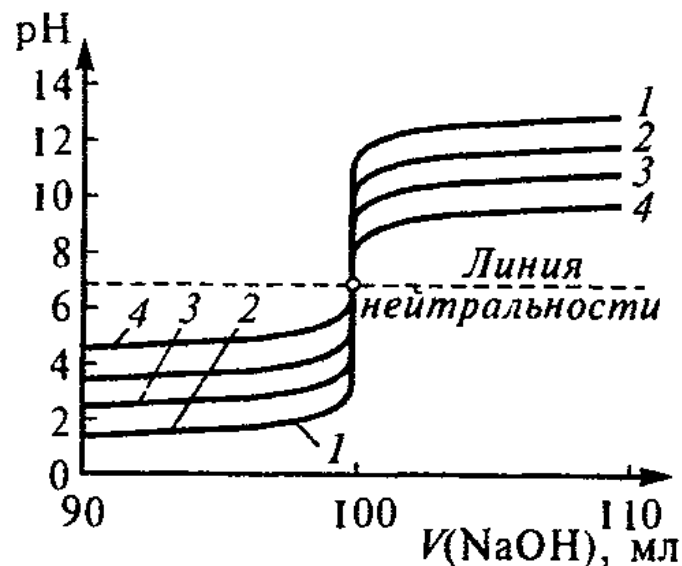


Рис. 3.9. Рассчитанные кривые титрования 100 мл растворов HCl растворами NaOH при разных исходных концентрациях реагентов

1 — 1 моль/л, 2 — 0,1 моль/л, 3 — 0,01 моль/л, 4 — 0,001 моль/л

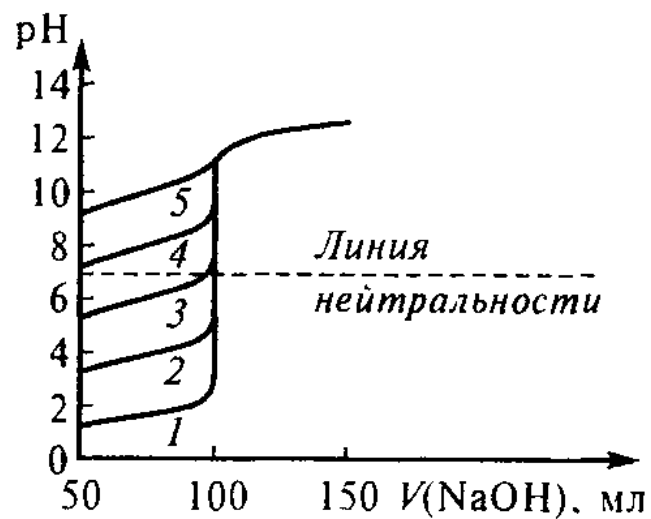


Рис. 3.10. Рассчитанные кривые титрования одноосновных кислот 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия с константами K кислотной диссоциации, равными:

1 — $pK = 1$; 2 — $pK = 3$; 3 — $pK = 5$; 4 — $pK = 7$;
5 — $pK = 9$

Изменение температуры приводит к изменению констант диссоциации слабых кислот и оснований, что сказывается и на величине скачка титрования. С ростом температуры увеличивается ионное произведение воды (примерно в 100 раз при возрастании температуры от 18 до 100 °С), что несколько уменьшает скачок титрования и смещает его в сторону более низких значений pH раствора. Поэтому при проведении титрования следует, при прочих равных условиях, избегать нагревания растворов. Предпочтительно проводить титрование при комнатной температуре.

Для титрования следует использовать чистые растворы, не содержащие примесей посторонних веществ.

Изменение ионной силы раствора несколько сказывается на значениях концентрационных констант диссоциации. При тех концентрациях, которые используются в типичных титриметрических измерениях, изменение ионной силы растворов обычно мало сказывается на величине скачка титрования.

ВЫБОР ИНДИКАТОРА

- 1) предпочтение следует отдавать индикатору, у которого значение pT близко к значению pH в ТЭ;
- 2) величина интервала перехода pH окраски индикатора должна полностью или большей своей частью входить в пределы скачка титрования;
- 3) при титровании слабых кислот нельзя применять индикаторы с интервалами перехода, лежащими в кислой области;
- 4) при титровании слабых оснований нельзя применять индикаторы с интервалами перехода, лежащими в щелочной области;
- 5) при титровании сильных кислот и оснований можно применять практически любые индикаторы, однако при титровании разбавленных электролитов с концентрацией меньше $0,01M$ следует помнить, что скачок титрования становится малым.