**7 Дәріс**

**Титриметриялық талдаудың негіздері. Қышқылды негіздік титрлеудің қисықтары, есептеу мен талдауы. Индикаторлар.**

***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:

Ca2++C2O42-→CaC2O4↓

Жуылған тұнбаны күкірт қышқылында ерітеді:

CaC2O4↓+2H3O+→H2C2O4+Ca2++2H2O

Пайда болған қымыздық қышқылын калий перманганаты ерітіндісімен титрлейді:

5H2C2O4+2MnO4-+6H3O+ 10CO2+2Mn2++14H2O

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.

Физика-химиялық әдістер химиялық реакциялар жүру кезінде байқалатын физикалық шамаларды өлшеуге негізделген. Олар бірнеше топқа бөлінеді:

* оптикалық әдістер (фотометрлік, СФ, люмин., ИК, ААС).
* электрохимиялық әдістер (потенциометрлік, ионометрлік, вольтметрлік, хроматографиялық, кулонометрлік т.б. әдістер)

Физикалық әдістерде анықталатын заттың концентрациясымен байланысты физикалық шамалар өлшенеді (спектрлік, рентген-фазалық).

***Титриметрлік талдау***

Титриметрлік талдау анықталатын компонентті анықтауға қажетті реактивтің мөлшерін (көлемін, массасын) өлшеуге негізделген. Анализ орындау үшін концентрациясы белгілі ерітінділер дайындалады.

Титриметрлік талдауда жиі пайдаланатын концентрация түрлері: проценттік, мольдік концентрация, эквиваленттің мольдік концентрациясы және титр.

Проценттік концентрация не заттың массалық үлесі төмендегі қатынастан анықталады:



Мольдік концентрация дегеніміз – жүйедегі еріген заттың мөлшерінің (ν) осы жүйенің көлеміне қатынасы:

 ; ;

Сонда  (көлем,л) яғни  (көлем, мл).

Эквиваленттің мольдік концентрациясы (нормальді концентрация) дегеніміз – жүйедегі еріген заттың эквивалент санының (n) осы жүйе көлеміне қатынасы:

; 

 (көлем,л) немесе  (көлем, мл)

Титрлеу әдісімен қосылыстарды анықтау эквиваленттік нүктеде заттардың бір-бірімен эквивалентті мөлшерде әрекеттесуіне негізделген, яғни n(A) = n(B). n – заттың эквивалент саны.

Жалпы түрде CH(A1)·V(A1) = CH(B2)·V(B2). Эквиваленттер ережесі. Бұл титрлеу әдісінің негізгі теңдеуі. Осы теңдеуден кез-келген титрленетін жүйенің концентрациясын немесе көлемін анықтауға болады. Мысалы: 



Анықталатын заттың массасы мен мольдік үлесін табуға болады: 

Егер В затымен титрлеп анықтасақ, онда . Бірақ осындай теңдеулерді пайдалану үшін, титрант ретінде қолданылатын ерітіндінің концентрациясы белгілі болуы қажет (титрленген немесе стандартты ерітінді).

***Стандартты (титрленген) ерітінділерді дайындаудың бірнеше жолы бар:***

1. Алғашқы стандартты заттың дәл массасын аналитикалық таразыда өлшеп, оны өдшеуіш колбада еріту. (Бұл әдісті стандартты заттар әдісі немесе фиксанал әдісі деп атайды.)

Ерітетін заттың массасын үтірден кейін төртінші белгіге дейін алады (0,0001г), ал өлшеуіш колба көмегімен көлем 0,01 мл-ге дәлдігімен алынады. Сонда ерітіндінің титрі . Келесі шарттарға сәйкес болатын заттар пайдланылады:

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. Мысалы: CuSO4·5H2O.

в. Қатты және ерітінді түрдегі заттың құрамы ауада сақтағанда тұрақты болуы керек. Және өлшеу қатесінің мәні кіші болуы үшін заттың молекулалық массасының үлкен болғаны қажет.

2. Көптеген жағдайда титрант ретінде қолданатын заттар жоғарыда келтірілген шарттарға сәйкес келмейді. Онда концентрациясы жуық мәнімен белгілі ерітінді дайындалады да, оның концентрациясы басқа стандартты ерітінді пайдаланып анықталады (екінші ретті стандартты ерітінді). Титрлеуді екі жолмен жасауға болады: 1. анализденетін затты белгілі көлемде өлшеуіш колбада ерітіп, пипеткамен аликвотты мөлшерін алып титрлейді. 2. Бірнеше нақты мөлшерлерді алып, әрқайсысын суда ерітіп, сол ерітінділерді титрлейді (жеке нақты мөлшерлер әдісі).

***Титриметриялық анализдегі есептеулердің негізі*** эквиваленттер заңдылығына сүйенген. Реакцияласатын заттардың эквиалентті мөлшерлері бір-біріне тең (nЭ1 = nЭ2). Осыдан эквиваленттің молярлы концентрациясына ауыссақ 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 (С1(*f*э) . V1) осы көлемдегі заттың реакцияға қатысатын ммэкв мөлшерін көрсетеді. Екінші заттың да осындай ммэкв мөлшері реакцияға қатысады (С2(*f*э) . V2), яғни С1(*f*э).V1 = С2(*f*э).V2 немесе 

*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?

СHCl . VHCl = СNaOH . VNaOH



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

С΄HCl . V΄HCl = С΄΄HCl . V΄΄HCl

 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.

Ba(OH)2 + 2HCl = BaCl2 + 2H2O, fэкв (Ba(OH)2 = 1/2

С(1/2Ba(OH)2).VBa(OH)2 = СHCl.VHCl

 20,00=0,09884.22,40

М

Осыдан

 

250,0 мл ерітіндіде: m=T. 250,0 = 0,009491 г/мл . 250,0 мл = 2,373 г Ba(OH)2 бар.

Жалпы түрде:



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:

Na2CO3 + 2HCl = H2O + CO2 + 2NaCl, fэкв.(Na2CO3) = 1/2



г.



***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:

H2C2O4 + 2NaOH = Na2C2O4 + 2H2O, fэкв (H2C2O4) = 1/2

Mr/fэкв(Х)М(Х)г/моль, немесе 

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



Эквивалент заңдылығынан:

мэкв NaOH = мэкв H2C2O4.2H2O

, осыдан

 

 

Бұл есепті ерітіндінің анықтайтын зат арқылы титрін пайдаланып та шығаруға болады – TNaOH/H2C2O4.2H2O:

 

Бұл 1 мл NaOH ерітіндісі 0,006382 г H2C2O4.2H2O -пен әрекеттесетінін көрсетеді. Эквивалентті нүктеде заттардың эквивалентті мөлшерлері әрекеттесетін болғандықтан:



Осыдан



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

Жоғарыда келтірілгендей NaOH-тың мольэквивалент мөлшері , реакцияға осыншама мольэквивалент (nэ(CH3COOH)) сірке қышқылы қатысады nэ(NaOH) = nэ(CH3COOH).



г.

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

Na2B4O7+2HCl+5H2O=4H3BO3+2NaCl

fэкв(бура) =; nэ(бура) = nэ(HCl)

;



*Кері титрлеу әдісі бойынша есептеу.*

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

Мысалы, Фольгард әдісімен Cl- ионының концентрациясын анықтау:

NaCl + AgNO3 → AgCl↓ + Na NO3 (артық қалған AgNO3)

артық қалған AgNO3 + NH4SCN → AgSCN↓ +NH4NO3

Егер AgNO3, NH4SCN ерітінділері эквиваленттерінің малярлы концентрациялары және титрлеуге жұмсалған көлемдері белгілі болса, хлор-ионының мөлшерін былай табуға болады:



(СAgNO3 . VAgNO3­ – СNH4SCN . VNH4SCN) – хлор-ионымен реакцияласуға кеткен AgNO3 ерітіндісінің миллимольэквивалент мөлшері.

Егер анализде өлшемдік колба мен пипетка пайдаланылса:



**Титрметрлік талдаудағы протолиттік реакциялар**

Титрлеу үшін дұрыс реакция және индикатор таңдау үшін, сол процестің сипаттамасын білу қажет, яғни құйылған титранттың көлеміне байланысты ерітіндінің рН-ның өзгеруін көрсететін титрлеу қисығын тұрғызу қажет.

1. Күшті қышқылды күшті негізбен титрлеу. Мысалы 10,00мл 0,100 моль/л тұз қышқылын 0,100моль/л натрий гидроксидімен титрлеуін қарастырайық:

HCl + NaOH = NaCl + H2O

V(HCl) = 10 мл

CH(HCl) = 0.100 моль/л

CH(NaOH) = 0.100 моль/л

1. Титрленгенге дейін рН = -lg[H+] = -lgCH(HCl) = -lg10-1 = 1.

Эквиваленттік нүктеге жеткенше ерітіндінің рН-ы титрленбей қалған бос қышқылдың аналитикалық концентрациясымен анықталады:



1. 5,00 мл 0,100 моль/л NaOH қосылса, рН = -lg 3.3·10-2 = 1.5
2. 9,00 мл рН = 2,3
3. 9,90 мл рН = 3,3
4. 9,99 мл рН = 4,3
5. эквиваленттік нүктеде [H+]=[OH-]=10-7, рН = 7
6. эквиваленттік нүктеден кейін, негіздің артық мөлшері құйылғандықтан, ерітіндінің рН-ы артық құйылған негіздің ьос концентрациясымен анықталады:



1. 10,01 мл рН = 9,7
2. 10,10 мл рН = 10,7
3. 11,00 мл рН = 11,7
4. 15,00 мл рН = 12,3
5. 20,00 мл рН = 12,5

Эквивалентті нүктені анықтауға рТ мәні 4,3-9,7 рН аралығында жататын индикаторларды пайдалануға болады. Олар метилоранж (4,0), метилді қызыл (5,5), фенолды қызыл (7,5), фенолфталеин (9,0).

Әлсіз қышқылды титрлеуінің мысалы ретінде сірке қышқылын натрий гидроксиді ерітіндісімен титрлеуді қарастырайық. Сірке қышқылы әлсіз қынқыл болғандықтан, оның протолиздену реакциясы аз мөлшерде жүреді:

CH3COOH + H2O = H2O+ + CH3COO-.

pKA = 4.74

–KA мәні төмен болғандықтан [CH3COOH] = C(CH3COOH) деп алуға болады.

[H+] = [CH3COO-], [H+] = √KA·CA(CH3COOH).

pH = ½ pKA – ½ lgC.

1. Титрленгенге дейін pH = ½ ·4,74 – ½ lg0,1 = 2.87
2. Эквивалентті нүктеге дейін ерітіндідегі бос қышқылмен қатар реакцияласу нәтижесінде пайда болған осы қышқылдың тұзы жүреді. 9 мл натрий гидроксиді қосылса, 1,00мл сірке қышқылы реакцияға түспей қалады да, 9,00мл 0,100 моль/л натрий ацетаты пайда болады.

[CH3COOH] = C(CH3COOH); [CH3COO-] = C(CH3COONa);

 теңдеуден 



1. +9,90 мл pH = 6,74
2. +9,99 мл pH = 7,74
3. +10,00 мл 0,100 моль/л NaOH. Эквивалентті нүктеде ерітіндіде тек натрий ацетаты тұзы болады, оның концентрациясы қышқылдың концентрациясына тең 0,100 моль/л. CH3COONa →CH3COO- + Na+

CH3COO- + H2O → CH3COOH + OH-

 осыдан 

pOH = ½ pKW – ½ pKA – ½ lg Cтұз, сонда рН = 8.87

1. эквивалентті нүктеден кейін ерітінідіде натрий гидроксидінің артық мөлшері пайда болады да, рН бос жүрген натрий гидроксидімен анықталады.

рОН = 4.3; pH = 9.7

1. +10.10мл [OH-] = 5.0·10-4; рОН = 3.3; pH = 10.7
2. +11.0мл [OH-] = 5.0·10-3; рОН = 2.3; pH = 11.7
3. + 15.0мл [OH-] = 2.0·10-2; рОН = 1.7; pH = 12.3

Әлсіз қышқылды күшті негізбен титрлеу қисығының эквивалентті бөлігі ерітіндінің рН 7-ден жоғары аймағында жатыр. Сондықтан бұл жағдайда эквивалентті нүктені анықтауға индикатор ретінде рТ = 9 тең фенолфталеинді ғана қолдануға болады.

Тағы да ескеретін жағдай ерітінділердің концентрациясымен қатар эквивалентті бөлшектің мәні қышқылдың протолиздену константасымен де анықталынады. Сондықтан келесі жағдай сақталынуы керек: КА·СА ≥ 1·10-8. Сонда ғана эквивалентті нүктені анықтауға мүмкіншілік болады.

***Көппротонды қышқылдар мен негіздерді және олардың***

***тұздарын титрлеу.***

Көппротонды қышқылдарды күшті негізбен титрлегенде титрлеудің бірнеше сатысын алуға болады. Титрлеу жолы қышқылдың протон санына және әр сатыға сәйкес қышқылдық константалар мәніне байланысты.

Эквивалентті бөлігі жақсы көрінетін қисық алу үшін:

1. КА(1) және КА(2) мәндері КА·СНА ≥ 1·10-8 шартқа сәйкес болуы керек.
2.  шартқа сәйкес болуы керек.

Қорытынды:

1. фосфор қышқылы екі сатыда титрленеді
2. 1-ші сатысында H3PO4 + OH- → H2PO4- + H2O, индикатор ретінде метилоранж қолдануға болады.
3. 2-ші сатысында H3PO4 + 2OH- → HPO42- + H2O, индикатор ретінде фенолфталеин қолданылады. Фенолфталеин индикаторы қатысында бірінші эквивалентті нүктені көре алмаймыз, бірден 2 моль натрий гидолксиді әрекеттескенше титрленеді.

Көпнегізді әлсіз қышқылдар мен сілтілік металдардың тұздары әлсіз негіздік қасиет көрсетеді, оларды екі индикатор пайдаланып қышқылдармен титрлеуге болады.

Екі индикатор қолданып натрий гидроксиді мен натрий гидрокарбонаты немесе натрий гидрокарбонаты мен натрий гтдрокарбонаты қоспаларын титрлеуге мүмкіншілік береді.

1. фенолфталеин мен метилқызыл қатысында жұмсалған қышқылдың көлемдері бірдей болса Vф (HCl) = VM(HCl). Бұл жағдайда ерітіндіде тек натрий карбонаты болғаны, яғни фенолфталеин қатысында ½ натрий карбонаты титрленеді, ал қалған ½ натрий карбонаты метилқызғылт қатысында титрленеді.
2. Vф (HCl) ›VM(HCl), бұл жағдайда ерітіндіде натрий гидроксиді мен натрий карбонаты қоспасы болғаны.
3. VM (HCl) ›Vф (HCl) немесе Vф (HCl) ‹ VM(HCl). Бұл жағдайда ерітіндіде натрий карбонаты мен натрий гидрокарбонаты қоспасы болғаны.
4. Vф (HCl) › 0, VM(HCl) = 0. Бұл жағдайда тек натрий гидроксиді (калий гидроксиді) болы мүмкін.
5. Vф (HCl) = 0, VM(HCl) › 0. Бұл жағдайда ерітіндіде тек натрий гидрокарбонаты болуы мүмкін.