**Лекция 10.**

**Талдаудағы тұндыру реакциялары.**

**Тұндыру. Ерігіштік көбейтіндісі. Нашар еритін қосылыстардың ерігіштігіне өз иондарының және бөгде иондардың, рН мәнінің әсері, комплекстүзуші иондардың, тотықтырғыштардың және тотықсыздандырғыштардың әсері. Химиялық талдауда тұнба түзу реакциялардың қолдануы. Негізгі седиметрлік әдістер.Титрлеудің соңғы нүктесін анықтау әдістері**

**Гетерогенді тепе-теңдік.**

 Бірнеше фазалардан тұратын жүйелерде жүретін химиялық реакцияларды гетерогенді деп атайды. Фазалар бір-бірінен беттік шекарамен бөлінеді. Мысалы, тұнбаның түзілуімен оның еруі заттың бір фазадан екінші фазаға ауысуымен сипатталанып, гетерогенді жүйелердің заңдылықтарына бағынады.

 Нашар еритін қатты зат аз да болса судың дипольдерінің әсерінен ерітіндіге ауыса бастайды, және керісінше, иондар тартылыс күштерінің салдарынан тұнбаға түседі. 



 Ерітінді қаныққанша еру процессінің жылдамдығы тұну процессінің жылдамдығынан жоғары болады, уақыт өткен сайын ол белгілі шамаға дейін төмендейді. Оның шамасы фазалар арасындағы тепе-теңдік константасымен сипатталады

 

 Қатты заттардың активтілігі тұрақты шама болғандықтан

 

 Кs0 – термодинамикалық ерігіштік константасы деп аталады ( немесе «ерігіштік көбейтіндісі»). Бұл теңдеуді тұнба еру және тұнба түзілу процесстерінің жылдамдықтары арқылы да шығару болады.

 Сонымен, **нашар еритін күшті электролиттердің қаныққан ерітіндісіндегі иондардың активті концентрацияларының көбейтіндісі белгілі температура мен қысымда тұрақты шама болып табылады.** Бұдан келесі қорытынды жасауға болады: нашар еритін күшті электролиттердің қаныққан ерітіндісіндегі жеке иондардың концентрациялары қаншалықты өзгергенімен, олардың көбейтінділерінің шамалары тұрақты болады.

 Ерігіштік константасы тұнба түзілу немесе еру жағдайын сипаттайды:

 - егер ерітіндіде иондардың көбейтіндісі (ИК) ерігіштік константасынан төмен болса ИК˂Кs0 жүйе қанықпаған болады да тұнба түзілмейді;

 - егер ерітіндіде иондардың көбейтіндісі ерігіштік константасынан жоғары болса ИК˃Кs0 , жүйе аса қаныққан болады да тұнба түзіледі. Тұнба түзілу процесі концентрациялар азайып тепе-теңдік орналғанша жүреді.

 - егер жүйеде иондардың көбейтіндісі ерігіштік константасына тең болса

 ИК=Кs0 , ерітінді қаныққан болады, жүйеде динамикалық тепе-теңдік орын алады.

 Ерігіштік константасын тепе-теңдік концентрациясы арқылы төмендегідей өрнектейді

 

 Бұл концентрациялық ерігіштік константасы, ол температураға, қысымға және иондық күшке тәуелді:

 

 Өте нашар еритін электролиттерде ерітіндінің иондық күші I→0, f→1, сондықтан . Электролиттің ерігіштігі жоғары болса, немесе қатты фаза бөгде күшті электролит ерітіндісінде ерітілсе I≠0, f˂1. Бұндай жағдайда

 .

***Нашар еритін қосылыстардың ерігіштігі***

 Химиялық қосылыстардың ерігіштігі нашар еритін заттың *қаныққан ерітіндісіндегі* катионның немесе анионның концентрациясымен анықталады. Ерігіштікті есептеуге ерігіштік константасы мүмкіндік береді.

 Мысалы: АВ – нашар еритін бинарлы қосылыс. АВ қосылыстың қаныққан ерітіндісінде А және В иондарының бірдей мөлшерлері түзілетіндігін көруге болады АВ ↔А + В

 Егер қосылыстың ерігіштігін SAB моль/л деп белгілесек, онда [A] = SAB моль/л және [B] =SAB моль/л . Бинарлы қосылыстың ерігіштік константасы

 

Осыдан ерігіштік 

 Жалпы түрде AmBn қосылыс үшін



   

 

 

***Тұнба түзілу процесіне әсер ететін жағдайлар***

 Неғұрлым тұндырылатын қосылыстың ерігіштігі төмен болса, соғұрлым тұну процесі толық жүреді. Химиялық анализде тұндырылатын компоненттің ерітіндіде қалған мөлшері 10-6 моль/л –ден төмен болса, оны толық тұнбаға түсті деп есептейді.

 Тұнба түзілу процесіне ерітіндінің иондық күші, аттас иондар қосылуы, еріткіштің табиғаты, температура әсер тигізеді.

1). Иондық күштің әсері.

 Ерітіндідегі бөгде электролиттер нашар еритін қосылыстардың ерігіштігін жоғарлатады, бұл құбылыс «тұз эффектісі» деп аталады. Ерітіндінің иондық күші нашар еритін қосылыстың иондарының активтік коэффициенттерін төмендетеді, соның нәтижесінде Кsc  мәні өзгереді де тұнба ерігіштігі жоғарлайды.

2). Аттас иондардың әсері.

 Тұндырғыштың артық мөлшері тұнатын компоненттердің иондық көбейтіндісінің (ИК) шамасын жоғарлатып, тұнбаның толық тұнуына ықтимал етеді. АВ нашар еритін қосылыс

 АВ ↔А + В

 Егер қосылыстың ерігіштігін SAB моль/л деп белгілесек, онда [A] = SAB моль/л және [B] =SAB моль/л . Қосылған аттас ионның концентрациясын С(Вқос.) белгілесек. Сонда

 Кs=S.(S+C(Bқос)

 Жақшаның ішіндегі S шамасы қосылған аттас ионның концентрациясынан көп кіші болғандықтан оны ескермеуге болады

Кs=S.C(Bқос)

 Ал ерігіштік келесі теңдеуден анықталады 

 Бұл есептеулерден аттас иондар қатысында нашар еритін қосылыстардың ерігіштігі төмендейтіні көрінеді.

***Тұнбаларды еріту шарттары***

Тұнбаларды еріту үшін оларды құрайтын иондардың концентрацияларының көбейтіндісі тұнбаның ерігіштік константасынан төмен болатын жағдайға әкелу керек . Ол үшің:

 - ерітіндіні сұйылтады

 - тұнба түзетін иондарды нашар ионданатын, бірақ суда жақсы еритін қосылыстарға айналдырады

 - қосылысты газ бөле ыдыратады

 - суда жаксы еритін комплекске айналдырады

 - тұнбаны тотығу-тотықсыздану реакция нәтижесінде жақсы еритін қосылысқа айналдырады.

 Нашар еритін марганец сульфидінің күшті қышқылда еруін қарастырайық

 ****

Реакция нәтижесінде нашар диссоциацияланатын күкіртсутек қышқылы түзіледі де газ түрінде ұшып кетеді. Бұл жүйенің тепе-теңдік константасы төмендегі теңдіктеп анықталады:

 ****

Осы теңдікті [S2-] концентрациясына көбейтіп және бөлсек, белгілі константалар арқылы өрнектеуге болады:

 

Тепе-теңдік константаның шамасынан еру процесі туралы қорытынды жасауға болады:

 Кт-т˃1 - тура реакция жүреді яғни тұнба ериді

Кт-т˂1 - кері реакция басыь яғни тұнба ерімейді

Кт-т =1 – 10-4 - тұнба еріткіштің артық мөлшерінде ғана жүреді

Кт-т ˂1.10-4 - бұл тұнба осы еріткіште ерімейді

 Бірақ жүйеде көптеген қосарлана жүретін реакциялар болуы мүмкін, сондықтан олар да қосылыстың ерігіштігін өзгертеалады. Мысал ретінде MnCO3  тұнбасының рН 5 тең ерітіндімен тепе-теңдік күйдегі ерігіштігін есептейік. Бұл жағдайда жүйеде келесі тепе-теңдіктер орын алады:

 

 Тепе-теңдік ерігіштік константасымен сипатталады

 

 Негізгі реакциямен қатар жүйеде мына қосарлана жүретін реакциялар байқалады

  

Жүйедегі ерігіштік СО32- жалпы концентрациясына тең, ал ол төмендегі теңдікпен анықталады

 

 α – CO32- иондардың мольдік үлесі немесе жанама әсерлесу коэффициенті

  

Сонда ерігіштік константа теңдігіне осы шаманы қойса, онда

 

 Неғұрлым қосылыстың ерігіштігі жоғары болса, қосарлана жүретін реакциялардың әсері соғұрлым жоғары болады.

***Комплекстүзу және тотығу-тотықсыздану реакциялардың***

***ерігіштікке әсері****.*

 Комплекс түзетін лигандтар қатысында көптеген нашар еритін қосылыстардың ерігіштігі өзгереді. Жалпы түрде нашар еритін қосылыстың лигандпен әрекеттесуін төмендегі тепе-теңдікпен сипаттауға болады:

 

 Егер осы теңдікті метал-иондарының концентрациясына көбейтіп және бөлсе, келесі теңдікті алуға болады

 

 Сондықтан, тұнбаның еруі оның ерігіштік константасы мен түзілетін комплекстің тұрақтылық константасына тәуелді. Мысал ретінде күміс хлоридінің аммиак ерітіндісінің артық мөлшерінде еруін келтіруге болады.

 Көптеген нашар еритін қосылыстар қышқылдар мен сітілерде ерімейді. Оларды еріту үшін тотықтырғыш қасиеті бар қышқылды немесе басқа да тотықтырғышты қолданады. Мысалы:

 

**Титрметрлік талдауда тұнба түзу реакциялардың**

**қолдануы**

Тұнба түзілу реакциясына негізделген титриметрия әдісінде анықталуға тиісті зат ерітіндісіне онымен тұнба түзетін стандартты ерітінді қосылады. Мысалы, ерітіндідегі NaCl мөлшерін анықтау үшін, AgNO3  ерітіндісімен титрлейді:

NaCl + AgNO3 = AgCl ↓+ NaNO3

 Титрлеу сызығы – тұнба түзетін ион концентрация көрсеткішінің титрант көлемі тәуелділігі нәтижесінде тұрғызылады.

 Эквиваленттік нүктеде С(AgNO3) = C(NaCl) болғандықтан

 [Cl- ] = √ Ks(AgCl)

 Кез-келген А ионы АБ тұнбасын түзетін болса, онда титрлеу сызығының сынуы, әрекеттесуші заттардың концентрациясы жоғарылаған сайын және ерігіштік тұрақтысы (Ks) азайған сайын, арта түседі.

 Егер, стандартты ерітіндімен анықталуға тиісті зат қоспасында А және У иондары тұнба түзетін болса, онда оларды жеке-жеке анықтау үшін келесі шарт сақталуы тиіс:

 Ks (АБ)˂˂ Ks(УБ).

 Аналитикалық химияда көп қолданыс табатын аргентометрия әдісінде титрлеуші ерітінді AgNO3. Тұндыру әдісіндегі титрлеу қисығы реакциясы анализге пайдалануға болатынын не болмайтынын көрсетеді және қажетті индикаторды таңдап алуға мүмкіншілік береді.

25,0 мл 0,10н NaCl ерітіндісін 0,10н AgNO3 ерітіндісімен титрлеуді қарастырайық:

1. +0 мл AgNO3 рCl = -lg[Cl] = -lg 10-1 = 1.

2. титрлей бастағанда эквиваленті нүктеге дейін ерітіндіде натрий хлоридінің мөлшері артық болады.

3. эквивалентті нүктеде күміс хлориді қаныққан ерітіндісі пайда болады, сондықтан рCl = рAg = pKS/2.

4. эквивалентті нүктеден кейін ерітіндіде күміс нитратының мөлшері артық болады. [Ag+].[Cl-]=Ks теңдігінен [Cl-] анықталады.

Концентрация артқан сайын титрлеу қисығының эквиваленттік бөлігі кеңейеді және реакцияда түзілетін тұнбаның KS азаюы да эквиваленттік бөлігінің өсуіне әсер етеді.

***Эквивалентті нүктені анықтау жолдары***

1. Индикаторсыз (Гей-Люссак) әдісі.
2. Мор әдісі, тура титрлеу, рН 6,5-10,3; индикатор - K2CrO4.

NaCl + AgNO3 → AgCl↓ + Na+ + NO3-

Титрлеудің соңғы нүктесінде қосылған күміс нитраты калий хроматымен әрекеттесіп қызғылт-сары тұнба түзеді

Ag+ + K2CrO4 → Ag2CrO4↓ + 2K+

[Ag+] = 1.33·10-5

[CrO42-] = KS / [Ag+]2 = 1.1·10-12 / (1.33·10-5)2 = 6.2·10-3.

Мор әдісімен рН 6,5-10,3 аралығында ғана титрлеуге болады. Егер

pH< 6.5 болса, Ag2CrO4 тұнбасы ериді, ал pH > 10.3 болса, Ag2O↓ түзіледі.

1. Фольгард әдісі, кері титрлеу, рН 1, индикатор - Fe(+3) тұздары (темір ашудасы).

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

AgNO3 (артық) + NH4SCN → AgSCN↓ + NO3- + NH4+

Fe3+ + SCN- ↔ Fe(SCN)3



Br- және J- иондары үлкен дәлдікпен титрленеді, себебі AgBr және AgJ KS-тері KS (AgSCN)-нан аз.

1. Фаянс әдісі, тура титрлеу, флуоресцеин (7-10 рН)

HJnd → H+ + Jnd- адсорбциялық индикаторлар әлсіз қышқылдар.

Мырышты гексацианоферрат (II) калиийдің ерітіндісімен титрлеу.

2 K4[Fe(CN)6] + 3Zn2+ → K2Zn3[Fe(CN)6]2↓ + 6K+

fэкв (Zn2+) = ½

fэкв (K4Fe(CN)6) = ⅓

E = +0.76B

Индикатор дифениламин.