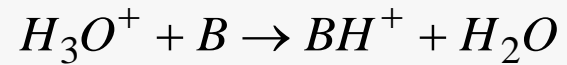


№ 6 Дәріс

**ҚЫШҚЫЛ-НЕГІЗДІК ТИТРЛЕУ ҚИСЫҚТАРЫ. ҚЫШҚЫЛДЫ
НЕГІЗДІК ИНДИКАТОРЛАР. ОЛАРДЫ ТАҢДАУ ЕРЕЖЕЛЕРІ**

ҚЫШҚЫЛ-НЕГІЗДІК ТИТРЛЕУ

Қышқылды-негіздік титрлеу қышқылдар мен негіздердің арасындағы реакцияларға негізделген.



Пайдаланатын титрантка байланысты бұл әдісті алкалиметрия (титрант-негіз) және ацидиметриялық (титрант-қышқыл) титрлеу деп екіге бөлуге болады

ҚЫШҚЫЛ-НЕГІЗДІК ТИТРЛЕУ ӘДІСТЕРІ

- ацидиметрия (титранттар: HCl , H_2SO_4)
- алкалиметрия (титранттар: NaOH , KOH)

Барлық титранттар – екіншілік стандартты ерітінділер, сондықтар стандарттауды (нақты концентрацияны анықтау) талап етеді.



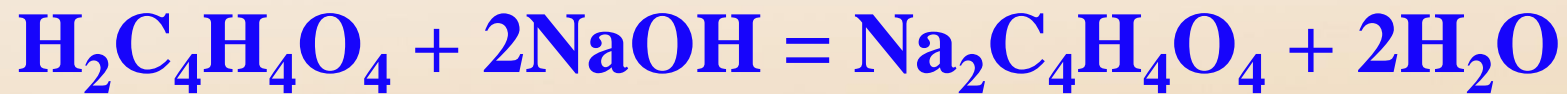
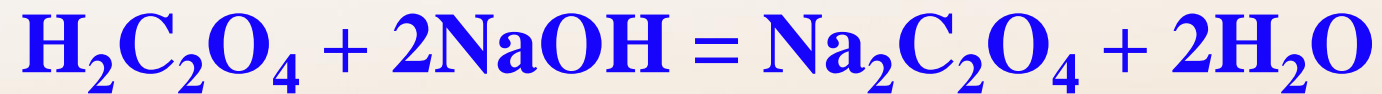
Қышқылды титрант (HCl, H₂SO₄) ерітінділерін стандарттау

- **Стандартты ерітінділер – натрийдің тетрабораты Na₂B₄O₇·5H₂O, натрий карбонаты Na₂CO₃:**



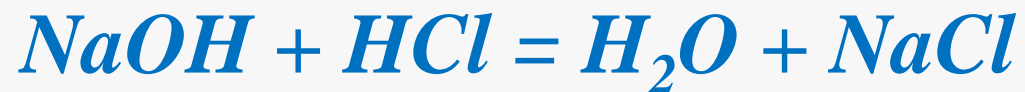
Сілтілі (негіз NaOH, KOH) титрант ерітінділерін

Стандартты ерітінділер – оксалат қышқылы
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, янтарь қышқылы $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$:

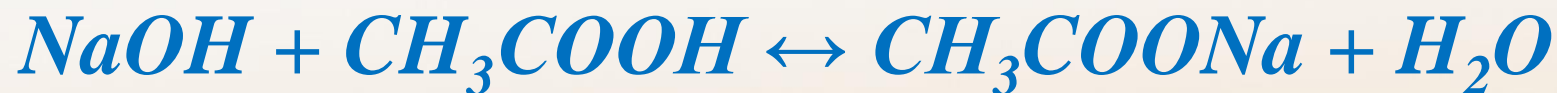


Қышқылды-негізді әрекеттесулер

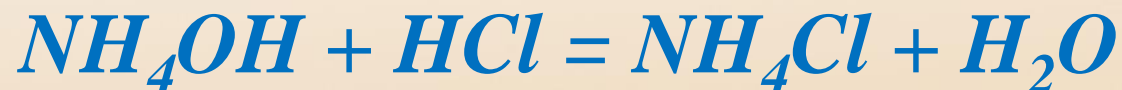
- *күшті қышқыл мен күшті негіз арасында*



- *әлсіз қышқыл мен күшті негіз арасында*




- *күшті қышқыл мен әлсіз негіз арасында*



- *әлсіз қышқыл мен әлсіз негіз арасында*



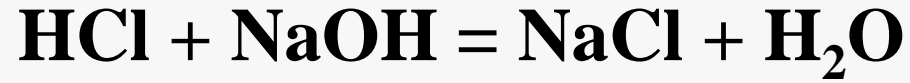


Құйылған титранттың көлеміне байланысты ерітіндінің рН-ның өзгеруін графикалық түрде титрлеу қисығы көрсетеді.

- 1 Титрлеуге дейін
- 2 Эквиваленттік нүктеге дейін
- 3 Эквиваленттік нүктеде
- 4 Эквиваленттік нүктеден кейін



1. Күшті қышқылды күшті негізбен титрлеу.



1. Титрленгенге дейін $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

2. Эквиваленттік нүктеге дейін

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = \frac{C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C_{\text{H}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})} \quad \text{не жалпы түрде:}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{C_{\text{HA}} \cdot V_{\text{HA}} - C_{\text{B}} \cdot V_{\text{B}}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{B}}}$$

3. Эквиваленттік нүктеде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, $\text{pH} = 7$



4. Эквиваленттік нүктеден кейін

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_{\text{H}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})}$$

не жалпы түрде:

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_{\text{B}} \cdot V_{\text{B}} - C_{\text{HA}} \cdot V_{\text{HA}}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{B}}}$$

Титрлеудің соңғы нүктесін анықтаудың әдістері. Қышқыл-негіздік индикаторлар. Индикаторлардың түсінің ауысу интервалы.

- Ерітіндінің рН мәні өзгеруімен түсін өзгертетін заттар.

Индикаторларға қойылатын талаптар:

- индикатордың түсі рН жақын мәндерінде нақты ерекшелену керек
- Индикатордың түсінің өзгеруі азғантай рН аралығында бірден жүру керек
- Индикатор қанық түске боялу керек
- Индикатордың түсінің өзгеруі үшін қажетті сілтілер мен қышқылдардың мөлшері өте аз болу керек
- Индикатордың түсінің өзгеруі қайтымды болу керек.

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

Қышқылдық индикаторлар: **HInd \longleftrightarrow H⁺ + Ind⁻**;

$$K_a = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]} \quad pK_a = \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]} + pH$$

Негіздік индикаторлар үшін: **Ind + H⁺ \longleftrightarrow IndH⁺**;

$$K_B = \frac{[IndH^+]}{[Ind^-][H^+]} \quad pK_B = \lg \left(\frac{[Ind]}{[IndH^+]} \right) - pH$$

pKa және pK_B - индикатордың протолиттік константаларының көрсеткіштері

Егер $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = 1$ болса

$$pK_a = pH + \lg([HInd]/[Ind^-]) = pH + \lg 1 = pT$$

pT – индикатордың титрлеу көрсеткіші

$$pH = pK_a = -\lg([HInd]/[Ind^-]);$$

$([HInd]/[Ind^-]) = 10/1$ болғанда $pH = pK_a - 1$,

ерітіндінің бояуы индикатордың қышқылдық түрінің түсіне сәйкес болады;

$([HInd]/[Ind^-]) = 1/10$ болғанда $pH = pK_a + 1$,

ерітіндінің бояуы индикатордың негіздік түрінің түсіне сәйкес болады;




**Индикатор өзінің түсін $\Delta\text{pH} = (\text{pK}_a \pm 1)$
аралығында өзгертеді.**

**ΔpH - индикатордың түсін ауыстыру аралығы
 pK_a – индикатордың көрсеткіші**

Мысалы: метил қызыл $\text{pK}_a = 5$

$$\text{pH} = 4 \pm 6$$



метилоранж $\text{pK}_a = 3,5$ $\text{pH} = 2,5 \pm 4,5$

фенолфталеин $\text{pK}_a = 9$ $\text{pH} = 8 \pm 10$

Индикатор	pK_{инд.}	Түсі ауысу аралығы	pT	қышқыл-дық 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
Тимофталеин	9.6	9.3 – 10.5	10.0	түссіз	көк

Индикатордың ілімдері (теориялары)

1894 г. Оствальд – **индикаторлардың иондық теориясы**

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

Мысалы:

лакмус



ҚЫЗЫЛ

КӨК

фенолфталеин




түссіз

ал қызыл (малиново-розовая)



- **Иондық теорияның кемшілігі:**

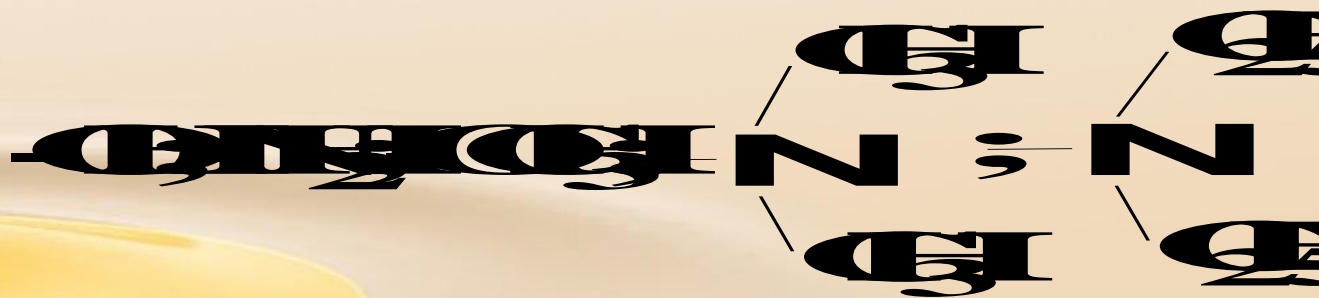
- Қышқылды және сілтілі түрлерінің түстері әртүрлі деген тұжырым, бірақ түстерінің болуы және өзгерісі туралы түсініктеме жоқ.
- Құрылымы мен түсі байланысты емес.
- Түсінің өзгеруі – ионды процесс, бірақ неге ол көп жағдайда ұзақ жүреді?

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

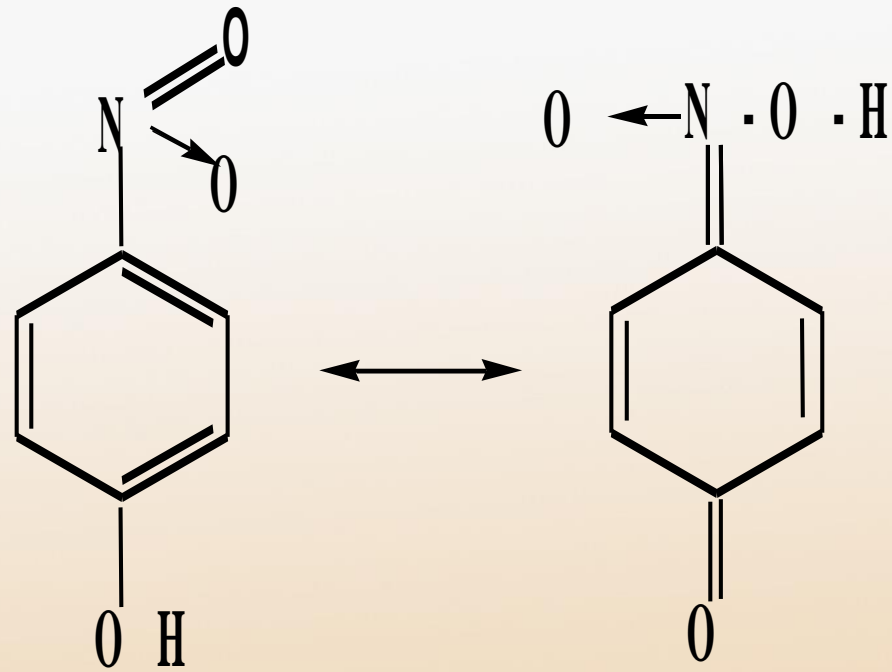
Хромофорная теория – органикалық қосылыстардың түсі индикаторлардың молекулаларының құрамында хромофорлы топтардың немесе хромофорлардың болуына байланысты:



Ауксохромды топтар – өздерінің түстері болмайды, бірақ хромофорлармен бірге қанығырақ түске бояумен ұатар сонғыларының әсерін күшейтеді.



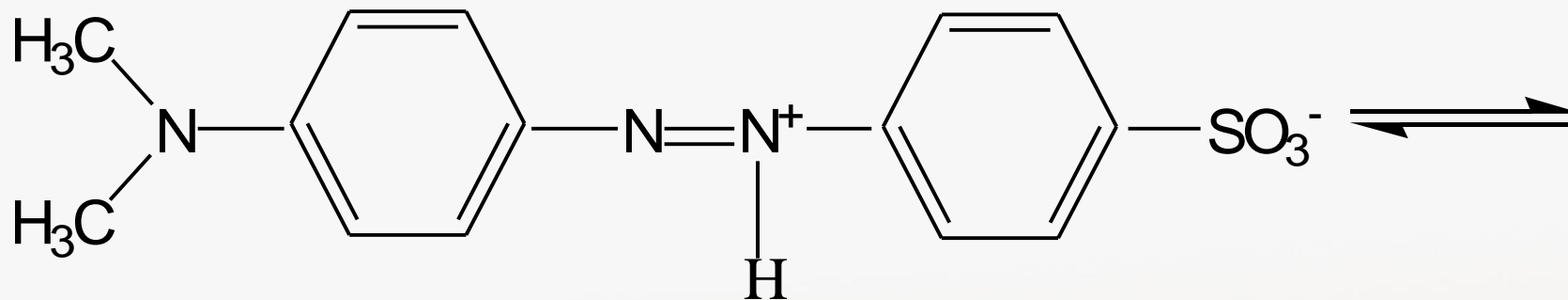
- **Түстің өзгеруі** – индикатордың құрылымын өзгертетін изомерлі ауысулардың нәтижесі:



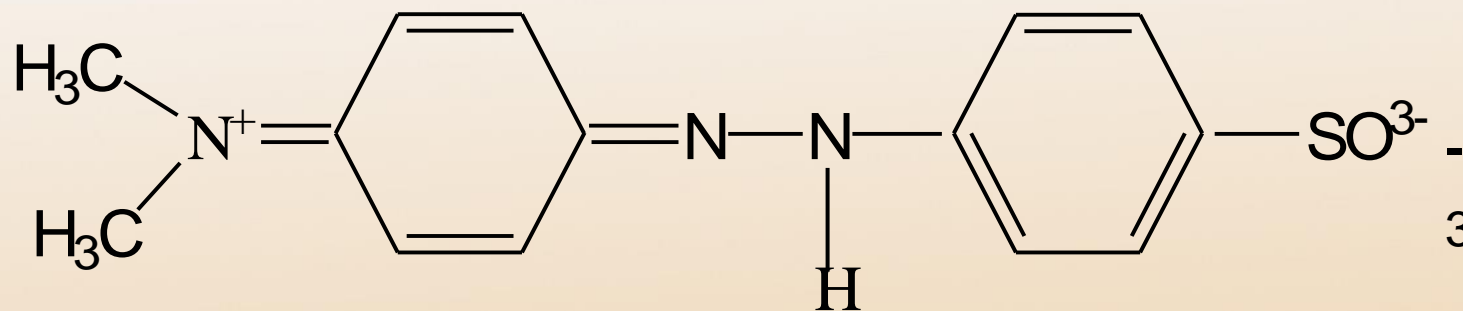
түссіз

сары

Метилоранж

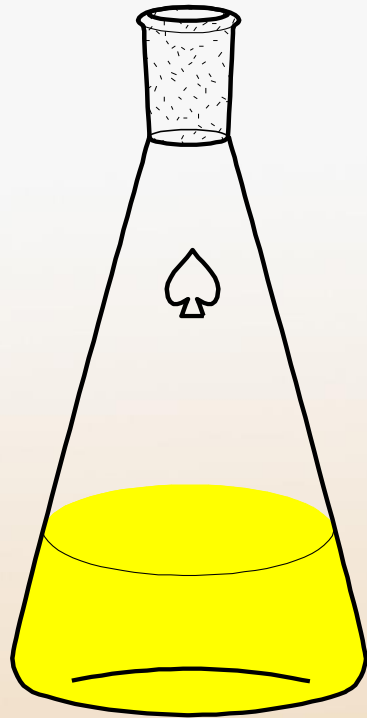


I (Ind⁻) Бейтарап және сілтілі ортада

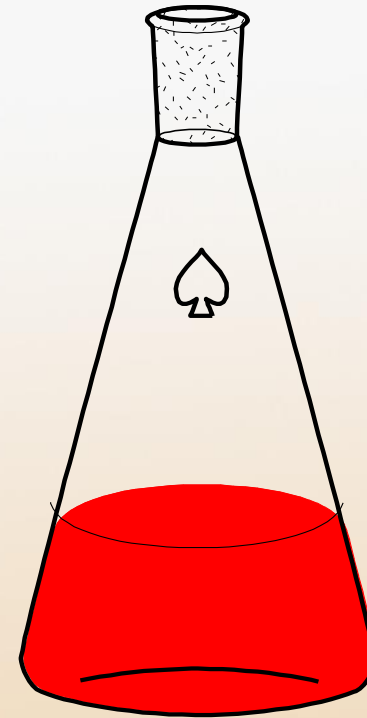


II (HInd) • Қышқылды ортада

Метилоранж



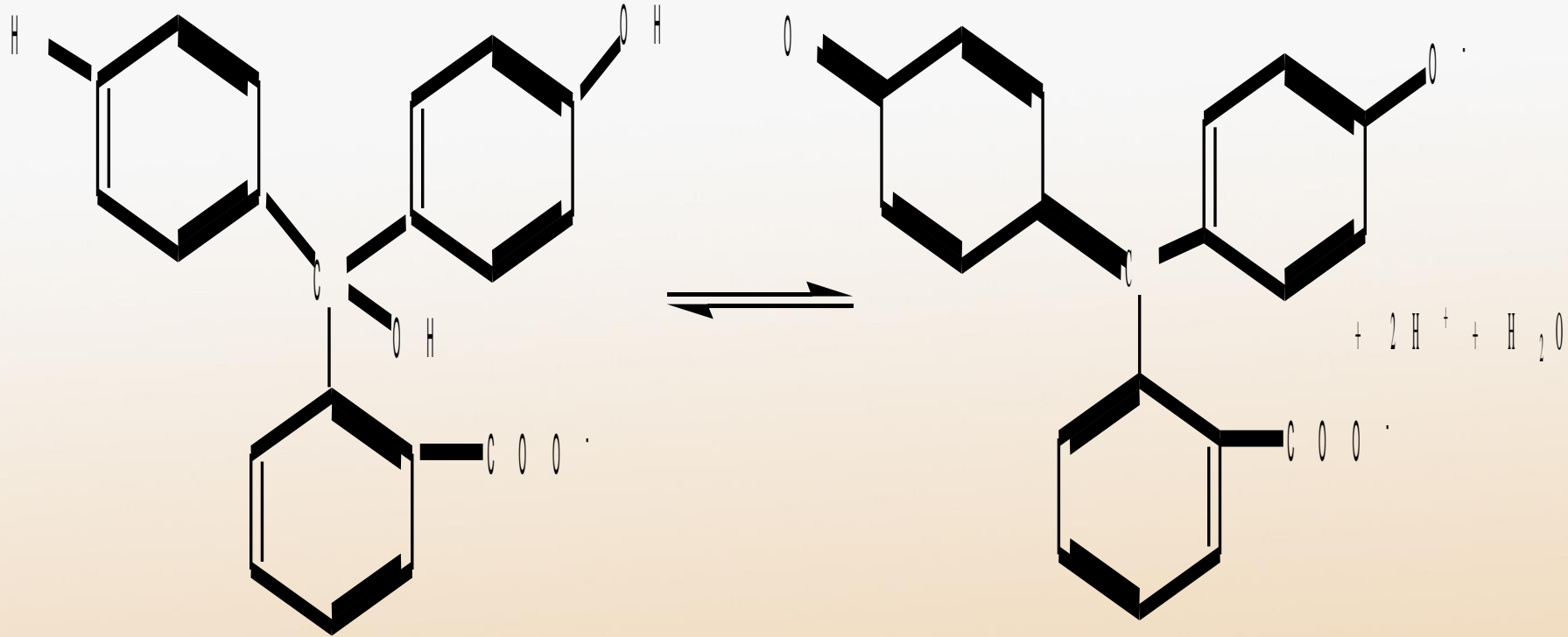
Сары түсті (сілтілі ортада)



Қызыл түсті
(қышқылды
ортада)



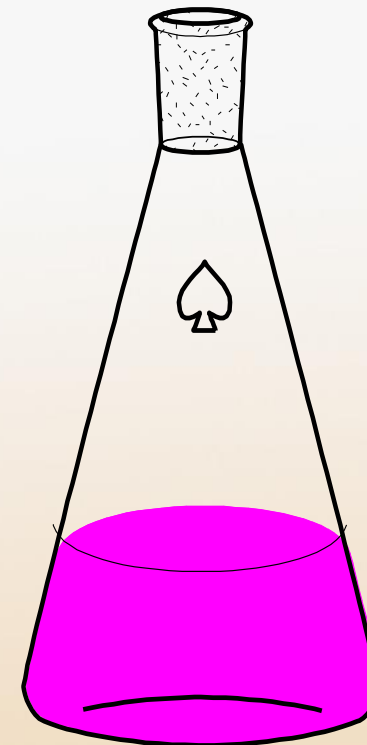
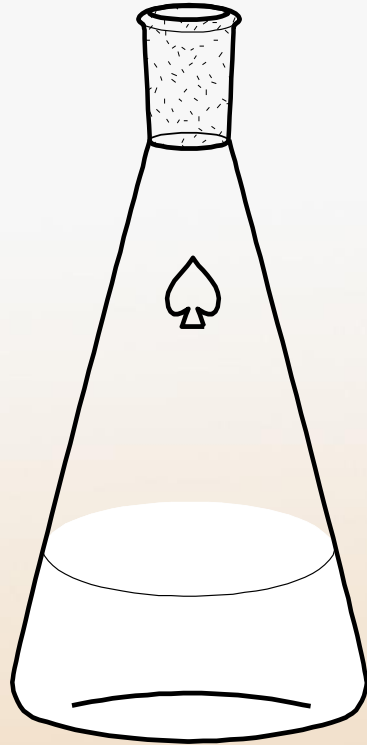
Фенолфталеин



Түссіз (қышқылды және бейтарап ортада)

Күлгін түсті (сілтілі ортада)

Фенолфталеин



Түссіз

Күлгін түсті

Хромофорлы теорияның кемшіліктері:

- Ерітінді рН өзгерген кезде неге таутомерлік ауысулар мен индикатордың түсінің өзгеруі болатынына түсініктеме бермейді.
- Түстің өзгеруі өте жылдам, ал молекуаралық ауысулар өте ұзақ процестер
- рН өзгеруімен түстің өзгерісі арасындағы байланыс сандық бағаланбайды.



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.**



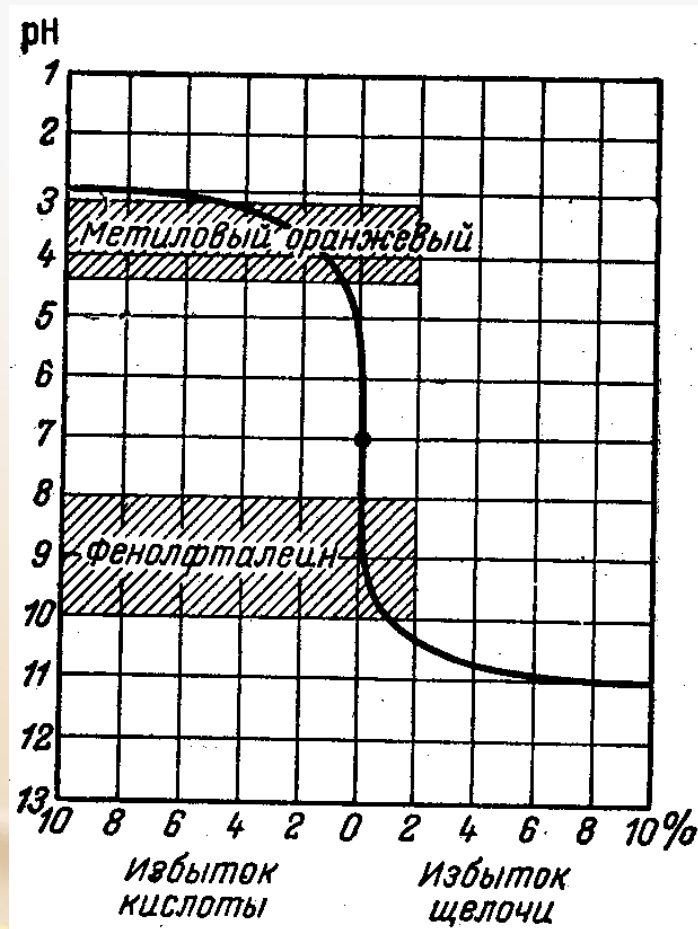
Индикатордың түсінің өзгерту облысына (түсін өзгерту аралығы) мына факторлар әсер етеді:


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



Индикаторды таңдау ережесі:


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





Титрлеудің соңғы нүтесі мен эквивалентті нүктесі сәйкес келмеуінің нәтижесінде индикаторлы қателіктер пайда болады:

Сутектік қате - күшті қышқылды күшті негізбен титрлегенде (немесе керісінше) титрленбей қалған H^+ - иондарының концентрациясымен анықталады;


$$x = \frac{10^{-pT} V_2}{C_k V_k} \cdot 100\%$$

Гидроксидтік қате – титрлеу аяқталғанда ерітіндідегі титрленбей қалған OH^- - иондарының концентрациясымен анықталады;


$$X = \frac{10^{\text{pT}-14} V_2}{C_k V_k} \cdot 100\%$$

Қышқылдық қате ($X_{\text{қыш.}}$) – титрлеу аяқталғанда ерітіндідегі титрленбей қалған қышқылдың концентрациясымен анықталады;

$$X_{\text{HA}} = 10^{\text{pK}_a - \text{pT}} \cdot 100\%$$

Негіздік қате ($X_{\text{нег.}}$) – титрленетін ерітіндідегі қалған негіздің концентрациясымен анықталады

$$X_{\text{MeOH}} = 10^{\text{pK}_b + \text{pT} - 14} \cdot 100\%$$



1 – есеп. Көлемі 10,0 мл 0,1 н. HCl ерітіндісі 0,1 н. NaOH ерітіндісімен метилоранж (pT=4) индикаторы қатысында титрленді. Осы титрлеудің қателігін есептеңіз.

Шешімі: 1. Ерітінділердің концентрациялары бірдей болғандықтан титрлеу аяқталғанда жүйе көлемі екі еселенеді: $V_2=2V_1$, мұнда V_1 қышқылдың бастапқы көлемі.

Қышқылдың бастапқы эквивалент саны: $(C_n * V_1)/1000$

Титрлеу $pH=pT$ тең болғанда аяқталады, яғни $pH = 4$, орта қышқылдық, сондықтан титрлеу қателігі жүйедегі титрленбей қалған H^+ - иондарының концентрациясымен анықталады, яғни $[H^+]=10^{-pT}$.

Сонда, жүйеде титрленбей қалған сутек иондарының эквивалент саны:

$$([H^+] * V_2)/1000 = (10^{-pT} * V_2)/1000$$

Сонымен X_{H^+} % мына қатынастан анықталады:

$$(C_H * V_1) / 1000 - 100 \%$$

$$(10^{-pT} * V_2) / 1000 - X_{H^+}$$

$$X_{H^+} = \Delta = \frac{10^{-pT} * V_2 * 100\%}{C_H * V_1}$$

$$\Delta = \frac{10^{-4} * 20}{0,1 * 10} * 100\% = 0,2\%$$

Ұсынылатын әдебиеттер:

1. 1 Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия. Оқулық. Алматы, Экономика. 2011.- 474 б.
2. 2 Исмаилова А.Г., Злобина Е.В., Долгова Н.Д. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. Алматы: Қазақ университеті, 2012. - 102б.
3. 3 Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003, 217 б.
4. 4 Аргимбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 208б
5. 5 Исмаилова А.Г. Қоршаған орта объектілерін талдаудағы химиялық және аспаптық әдістер. Алматы: Қазақ университеті, 2018. - 156б
6. 6 Под редакцией академика Ю. А. Золотова. Основы аналитической химии. М.: Академия. 2014. - 400б