

**НАВОИЙ КОН – МЕТАЛЛУРГИЯ КОМБИНАТИ
НАВОИЙ ДАВЛАТ КОНЧИЛИК ИНСТИТУТИ
КИМЁ – МЕТАЛЛУРГИЯ ФАКУЛЬТЕТИ
«КИМЁ ва КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ» КАФЕДРАСИ**

**“Аналитик кимё”(тахлилнинг физик –кимёвий усуллари)
фанидан “Потенциометрик титрлаш усули” мавзусидаги**

Лаборатория иши

Бажарди:

16-07 ХТ гуруҳи талабаси Норкулова З.

Рахбар:

к.ф.н. доц. Мардонов Ў.М.

ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ

1.1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрик анализ методи аниқланиши керак бўлган модда эритмасига ботирилган иккита электрод (гальваник элемент) нинг потенциаллар айирмаси (ЭЮК)ни ўлчашга асосланган.

Нернст тенгламаси бўйича аниқланадиган индикатор электроднинг потенциали эритма концентрациясига пропорционалдир.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C$$

Лекин индикатор электроднинг потенциалини тўғридан-тўғри ўлчаб бўлмайди. Унинг потенциали амалиётда индикатор электрод ва солиштирма электродлардан тузилган гальваник элементнинг электр юритувчи кучи (э.ю.к) қиймати билан ўлчанади.

$$E_{\text{инд.эл.}} \approx E_{\text{гальваник}}$$

$$E_{\text{солиштирма}} = \text{const}$$

Аммо, қуйидаги сабабларга кўра вольтметрни электродларга тўғридан-тўғри улаб аниқлаш мумкин эмас:

1) Вольтметрнинг ишлаши учун маълум миқдордаги электр токи керак. Агар бу токни тузилган гальваник элемент ҳосил қиладиган бўлса, у ҳолда реакцияга киришувчи моддалар концентрациясининг ўзгариши натижасида, шу гальваник элемент потенциалининг пасайиши кузатилади,

2) элементнинг ички қаршилиги ҳам кучланишнинг пасайишига олиб келади. Шунинг учун элементнинг ўлчанадиган потенциали унинг реал потенциалидан кичик бўлади.

Элемент потенциалининг ҳақиқий қийматини олиш учун, ўлчаш жараёнида ундан кам миқдордаги ток ўтиб туриш керак. Бу талабларга жавоб берадиган ўлчов асбоби потенциалометрдир.

Потенциометрияда ишлатиладиган электродлар.

Индикатор электроди потенциалининг ўзгаришини кузатиш учун уни потенциал маълум бўлган бошқа электрод билан гальваник элементда улаш керак. Бундай электрод солиштирма электрод дейилади.

Солиштирма электродлар сифатида кўпинча тўйинган каломель электроди ва кумуш хлоридли электродлар ишлатилади.

// Hg_2Cl_2 (тўйинган), KCl (тўйинган) / Hg - каломель электроди

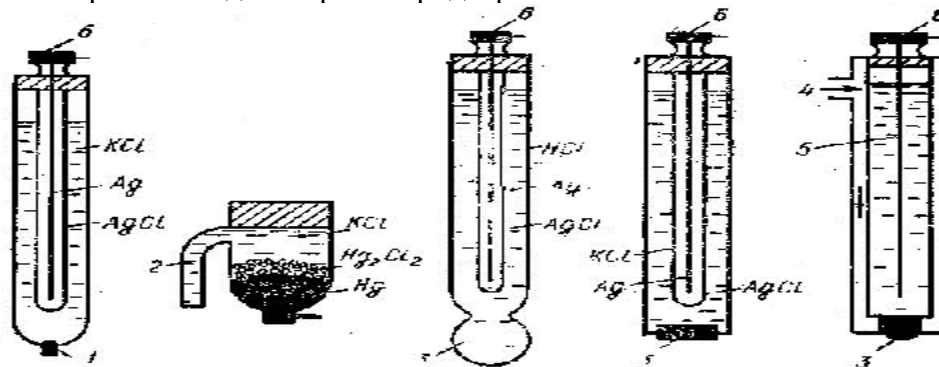
// AgCl (тўйинган), KCl (тўйинган) / Ag - кумуш хлоридли электрод.

Электрод потенциали, ўзи ботирилган эритма концентрацияси билан ўлчанса, бундай электродлар индикатор электродлари дейилади.

Потенциометрик ўлчашларда индикатор электродларнинг 2 та асосий туридан фойдаланилади (1 – расм)

1) Металл индикатор электродлари.

2) Мембранали индикатор электродлари.



1 - расм. электродларнинг тузилиши

а) Металл индикатор электродлар

Металл индикатор электродлари қайтар ярим реакцияларни берувчи металллардан тайёрланади, масалан, Ag, Cu, Hg, Pb, Cd ва бошқалар. Бу металлларнинг маълум концентрацияларида потенциаллари ўзгармасдир. Айрим металлларнинг потенциаллари кристаллик структурасининг деформациясига, кучланишга ва сирт қисмида металл оксидларининг ҳосил бўлишига боғлиқдир. Бундай металлларни индикатор электродлар сифатида ишлатиб бўлмайди (масалан Fe, Ni, Co, W, Cr ва бошқалар).

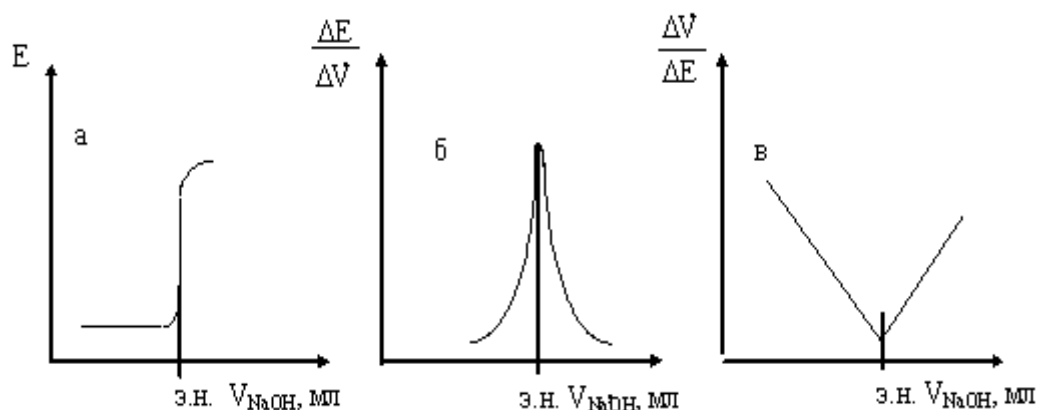
Потенциометрик анализ усуллари бевосита потенциометрия (ионометрия) ва потенциометрик титрлаш турларига бўлинади.

Бевосита потенциометрик усуллар орасида бу усул водород ионии активлигини (a_{H^+}) ёки эритмалар pH ини ($pH = - \lg a_{H^+}$) аниқлашда энг ката аҳамиятга эга. Потенциал белгиловчи бошқа ионлар активлигини аниқлаш турли электрохимий ва кимёвий мувозанатларнинг термодинамик константларини ҳисоблаб топишда ката аҳамиятга эга.

Потенциометрик титрлаш соф амалий мақсадга – эритмадаги аниқланувчи модда миқдорини тегишли реагентнинг стандарт эритмаси билан титрлаб топишга асосланган. Титрлашда текширилувчи эритмага индикатор электрод ботирилади ва унда потенциал ҳосил бўлиши аниқланувчи моддага бевосита (агар у электрфаол бўлса) ёки билвосита (агар у электрофаол бўлса) боғлиқ ва потенциал шу модданинг эритмадаги потенциални белгиловчи бошқа компонент билан кимёвий ўзаро таъсирланиши натижасида вужудга келади. Титрлаш жараёнидаги кимёвий реакцияда аниқланувчи модда концентрациясининг ўзгариши индикатор электрод потенциалининг ўзгариши орқали кузатилади.

Потенциометрик титрлаш потенциометрик ўлчашлар натижасига қараб эквивалентлик нуқтасини аниқлашга асосланган. Интеграл титрлаш эгри чизиги бўйича эквивалентлик нуқтаси яқинида индикатор электрод потенциалининг кескин ўзгариши (сакрамаси) ни аниқлашга асосланган.. Дифференциал титрлаш эгри чизиги асосида эквивалентлик нуқтаси эгри чизикнинг кескин букилиши бўйича топилади (2 – расм).

2-расмда хлорид кислотани натрий гидроксиди билан титрлашни интеграл ва дифференциал эгри чизиклари келтирилган. Расмдан кўриниб туриптики, эквивалентлик нуқтасида индикатор электрод потенциалининг кескин ўзгариши туфайли ЭЮК нинг кескин сакраши кузатилади. Ушбу сакраш бўйича эквивалентлик нуқтасини топиш ва хлорид миқдорини ҳисоблаб чиқиш мумкин.



2-расм. Потенциометрик титрлаш эгри чизиклари:

- а) - интеграл титрлаш эгри чизиги; б) - дифференциал титрлаш эгри чизиги;
в) - Гран усули бўйича титрлаш эгри чизиги.

Лаборатория иши №1

Потенциометрик титрлаш усули билан кислота (асос) миқдорини аниқлаш

Ишдан мақсад: Берилган концентрациясида ишчи эритмаларни тайёрлаш ва уларни потенциалини ўлчаш билан эриган модда миқдорини (эритма титрини) аниқлаш малака ва кўникмаларини ҳосил қилиш

Керакли жихоз ва реактивлар:

- универсаль иономер (потенциометр) ЭВ – 74
- шиша ва қумуш хлор электродлари (ЭСЛ – 63 -07; ЭВЛ – 1М 3)
- штатив ва магнитли аралаштиргич
- V = 100 ва 50 мл ҳажмли ўлчов қолбалари
- шиша стакан (V = 50 ёки 100 мл)
- 10% ли NaOH (KOH) эритмаси (ёки қуруқ ҳолдагиси)
- дистилланган сув
- бюретка (V = 25 мл)
- пипетка (V = 10 ёки 5 мл)
- фильтр қоғози
- 0,1 н H₂C₂O₄ нинг стандарт эритмаси

Усулнинг моҳияти: Мазкур аниқлаш усули тенгламаси $E = E^0 + 0,059 \lg C_{H^+}$ нинг амалда қўлланилишига асосланган бўлиб, эритманинг потенциаллар фарқи ($\Delta E, В$) ни ўлчаш билан эритмадаги водород ионлари миқдори (C_{H^+}) ни нейтралланиш реакцияси:



туфайли аниқлаш имконини беради.

Анализни амалга ошириш учун стандарт эритма сифатида H₂C₂O₄ нинг 0,1н ва ишчи эритма сифатида NaOH (KOH) ~ 0,1н эритмалари ишлатилади.

Стандарт эритма фиксаналдан фойдаланиб қуйидагича тайёрланади. 0,1 гр-экв. H₂C₂O₄ · 2 H₂O қуруқ модда сақлаган шиша ампула ҳажми 1 литр булган улчов қолбаси устида шиша воронка ичида икки томонидан очилиб (синдирилиб), қолба белгисигача булиб-булиб дистилланган сув қуйилади.

Ишчи эритма лабораториядаги 10%ли ёки унинг қуруқ ҳолдагисидан фойдаланиб қуйидагича тайёрланади..

I. 100 мл 0,1н NaOH нинг ишчи эритмасини тайёрлаш.

- а) Бунинг учун 100 мл 0,1н NaOH нинг ишчи эритмасини тайёрлаш учун зарур булган модда массаси ҳисобланади:

$$m_{NaOH} = \frac{C_H \cdot \Delta_{NaOH} \cdot V}{1000} = \frac{0,1 \cdot 40 \cdot 100}{1000} = 0,4 \text{ гр}$$

Демак, лабораториядаги қуруқ NaOH кристалларидан аналитик тарозида 0,4000 гр тортиб олиб, 100 мл сифимли ўлчов қолбасида дистилланган сувда эритилади. Лекин, лаборатория шароитида 10% ли эритмадан фойдаланилади.

б) 10% ли NaOH эритмасидан тайёрлаш учун юқоридаги ҳисоблашга кўра 0,4 гр NaOH сақлаган эритма ҳажми ҳисобланади: 10% ли эритманинг зичлигини $\rho = 1 \text{ г/мл}$, деб қабул қиламиз ва қуйидаги пропорциядан фойдаланамиз:

10% ли эритманинг 100 гр. да $\rightarrow$ 10 гр NaOH эриган
m гр. да $\rightarrow$ 0,4 гр NaOH

$$m = \frac{0,4 \cdot 100}{10} = 4 \text{ гр ёки эритма ҳажми } V = m/\rho = 4/1 = 4 \text{ мл}$$

Демак, 10% ли NaOH эритмасидан 100 мл ~ 0,1 н эритма тайёрлаш учун 4 мл 10% ли эритмани 100 мл сиғимли ўлчов колбасида дистилланган сув билан суюлтириш керак.

II. Тайёрланган ишчи эритма концентрациясини (титрини) аниклаш.

Бунинг учун стандарт эритма ёрдамида титрлаш усулидан фойдаланилади. Титрлаш учун тайёрланган ~ 0,1 н NaOH ишчи эритмани бюреткага қуйиб «ноль» нуқтага келтириб қўйилади.

- 0,1 н $H_2C_2O_4$ эритмасидан пипетка билан 5 мл аликвот қисм ўлчаб олиниб стаканга солинади. Стаканга аралаштиргич, шиша ва кумуш – хлор электродлари туширилиб, магнитли аралаштиргич устига бюреткадан NaOH эритмаси томизиладиган ҳолатда жойлаштирилади.

- стакандаги эритманинг потенциали ўлчаниб, жадвалга ёзиб қўйилади

- бюреткадан стаканга аралаштириб турилган ҳолатда 1 мл NaOH эритмаси томизилади ва 30 сек, давомида эритма потенциални ўлчаб жадвалга ёзилади. Титрлашни шу тартибда давом эттирилади.

Изоҳ. Титрлаш давомида потенциал ўзгариши катталашиб бориши билан томизиладиган эритма ҳажми 0,5; 0,25; 0,1 мл гача камайтирилиб борилади, эквивалент нуқта яқинидан потенциал ўзгариши (+Е,в) дан (- Е,в) га кескин ўзгариб кетади (ёки аксинча). Шундан сўнг 5 – марта потенциал ўзгаришини аниқлаб барча натижалар жадвалга ёзиб олинади.

Жадвал 1.

№	V _{титрант, мл}	E, мВ	$\Delta E = E_n - E_{n+1}$	$\Delta V = V_{n+1} - V_n$	$\Delta E / \Delta V$	$\Delta V / \Delta E$
1	0	260	-	-	-	-
2	1	258	260-258=2	1-0=1	2/1=2	1/2=0,5
3	2	255	3	1	3	0,33
4	3	251	4	1	4	0,25
5						
6						

- олинган натижалар асосида титрлашнинг интеграл ва дифференциал графиклари (2-расм) ($E \sim V_{\text{титрант, мл}}$; $\Delta E / \Delta V \sim V_{\text{титрант, мл}}$) ни чизиб, титрлашнинг эквивалент нуқтасини аниқланади.

- эквивалент нуқта қийматидан фойдаланиб:

$$N_{NaOH} = C_{NaOH} = V_{H_2C_2O_4} \cdot C_{H_2C_2O_4} / V_{ЭКВ}$$

Формула асосида тайёрланган NaOH ишчи эритмасининг аниқ концентрацияси (титри) 0,0001 н аниқликда ҳисобланади.

III. Номаълум концентрацияли эритмадаги кислота (асос) миқдорини аниқлаш.

Бунинг учун Сизга лаборант томонидан маълум ҳажмли (2÷5мл) сирка, сульфат, хлорид ёки нитрат кислота эритмаси берилади.

- бу эритмани 50 мл сиғимли ўлчов колбасига тўлиқ қуйиб олинг ва белгисигача дистилланган сув билан суюлтирилади.

- тайёрланган эритмадан пипетка билан ($V = 5$ мл) аликвот қисм ўлчаб олиб, стаканга солинади.

- стаканга аралаштиргич, электродларни тушуриб магнитли аралаштиргич устига жойлаштиринг ва юқоридаги тартиб бўйича титрланади.

- олинган натижаларни жадвалга ёзиб олинади ва график чизиб эквивалент нуқтани аниқланади.

- эквивалент нуқта қиймати ($V_{ЭКВ}$) дан фойдаланиб кислота миқдорини қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$x = \frac{N_{NaOH} V}{1000} \tilde{a}$$

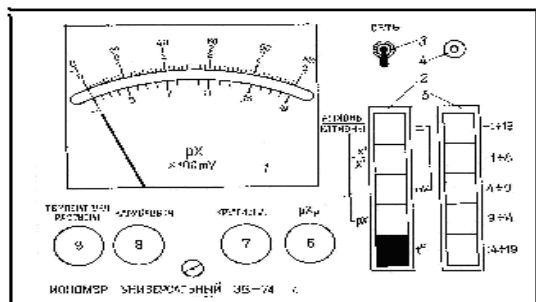
Масалан: $V_A = 5$ мл хлорид кислота контрол эритмасини $N_{NaOH} = 0,1025$ н эритмаси билан титрлаганда эквивалент нукта $V_{NaOH} = 5,25$ мл эканлиги аниқланди.

Контрол эритмадаги кислотанинг массаси:

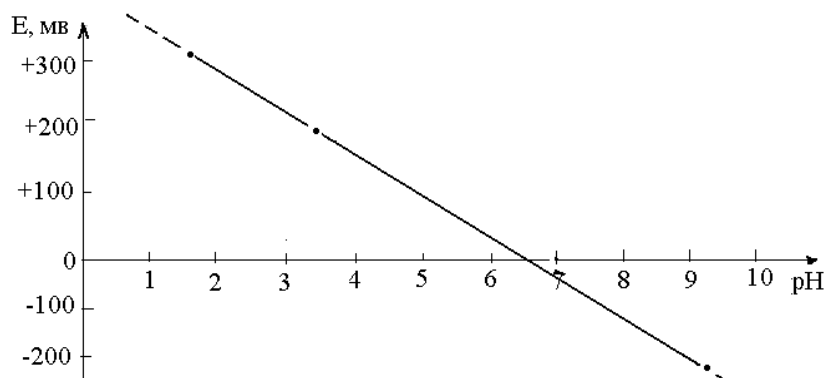
$$x = \frac{36,5 \cdot 0,1025 \cdot 5,25}{1000} = 0,00194\tilde{a}$$

«ЭВ – 74 универсал иономери» дан рН-метр сифатида фойдаланиш тартиби

1. Прибор **220в.** кучланишли электр тармоғига «**СЕТ**» бурагич орқали уланади, юқоридан ўнг томон бурчагидаги қизил чирокча ёнади, стрелка ҳаракатга келади.
2. Ўлчов (**индикатор**) электроди ЭСЛ-63-07 ва кумуш -хлор (**солиштирма**) ЭВЛ-1М3 электродлари штативга ўрнатилиб, стакандаги эритмага тушириб қўйилади.
3. «**Анион-катион**» ва «**-1- 4**» босгичлари босилган ҳолда приборнинг ўнг томон пастида ги қора «**t⁰**» босгичи босиб қўйилади. Прибор «**20⁰С**» ни кўрсатади ва прибор **термометр** сифатида ишлайди.
4. **рН** ни ўлчаш учун «**рХ**» босгичи босилади ва ўнг томондан юқоридаги «**0-19**» босгичи босилади. Бунда приборнинг **пастки шкаласидан рНнинг** тахмининий қиймати аниқланади. Ҳама қилайлик стрелка 5-6 ўртасидаги 5,4 қийматни кўрсатапти.
5. Бу қийматни жуда аниқ қилиб олиш учун «**4-9**» босгичи босилади. Бунда юқори шкаланинг **бошланиши рН=4,0**хири **рН=9** га тўғри келади. Стрелканинг ҳолатига кўра тегишли **рН=5,XX** қиймат аниқлаб олинади.



6. Прибор рН-метр сифатида ишлатилганда индикатор электрод калибровка қилиниши шарт! Бунинг учун стандарт буфер эритмалар ($pH = 1,68, 3,41, 4,01, 6,86$ ва $9,18$) дан фойдаланиб, шу қийматларга тўғри келувчи E , мв потенциал қиймат-лари аниқлаб олинади. Улар асосида « $E - pH$ » боғлиқлик графиги чизилади:



Универсаль иономер ЭВ-74 нинг «ЭСЛ-63-07» маркали шиша электроди калибровка графиги

График шиша электроднинг қанчалик тўғри ишлашини кўрсатади. Бунинг учун шиша электроднинг функцияси ҳисобланади:

$$\phi = \Delta E / \Delta pH = 59 \pm 2 \text{ мВ бўлади}$$

$$\phi_{\text{шиша электроди}} = \frac{E_{ox} - E_{boш}}{pH_{ox} - pH_{boш}} = \frac{-143 - (+280)}{9,18 - 1,82} = \frac{423}{7,36} = 57,5 \pm 1 \text{ мВ}$$

Саволлар

1. Потенциометрик анализ методи деб қандай методга айтилади?
2. Индикатор электроднинг потенциали эритма концентрациясига пропорционаллиги бўйича аниқланадиган тенгламани кўрсатинг.
3. Нима сабабдан потенциометрик анализда электроддан кам миқдордаги ток ўтиб туриши керак?
4. Вестон элементининг схемасини кўрсатинг. Электрон вольтметрлар ишлаши учун занжирда ток кучи қандай бўлиши керак?
5. талаблар қўйилади?
6. Потенциометрияда қандай солиштирма электродлар ишлатилади?
7. Қандай электродларга индикатор электродлар дейилади?
8. Индикатор электродларнинг қандай турларини биласиз?

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. О. Fayzullaev «Analitik kimyo» Toshkent «Yangi asr avlodi», 2006y.
2. О. Fayzullaev va bosh. «Analitik kimyo» laboratoriya mashg'ulotlari Toshkent «Yangi asr avlodi», 2006y. 445b.
3. М.С. Миркомилова «Аналитик киме». Тошкент, Ўзбекистон, 2000 й
4. Файзуллаев О. «Электрохимический тершириш усуллари» Т. «Ўқитувчи» 1995й
5. В.П.Васильев «Аналитик кимё» I, II қисм, Т., Ўзбекистон, 1999.
6. Гурецкий И.Я. и др. «Практикум по физико-химическим методам анализа» Москва «Химия», 1987г.