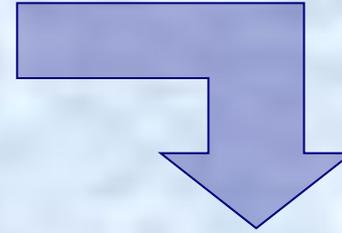


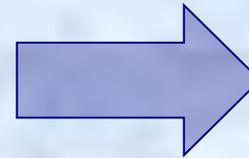
Состав

Количественная характеристика
содержания компонентов



Строение

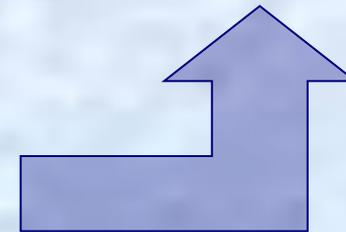
Совокупность связей вещества



Свойства

Структура

Форма, размеры и характер
взаимного расположения
компонентов





Изучает принципы и методы идентификации, определения состава и количества химических веществ.

Различают *качественный* и *количественный* анализ.

Для качественного обнаружения веществ используются *аналитические реакции*, сопровождающиеся видимым эффектом: выпадением или растворением осадка, образованием или изменением окраски, выделением газов.

Каждая реакция характеризуется определенной *чувствительностью* – минимальным количеством вещества, которое можно обнаружить с ее помощью в определенных условиях (обычно в диапазоне 0,2-10 мкг).

Аналитические реакции бывают *специфическими* и *характерными*.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Метод количественного анализа, основанный на определении содержания исследуемого вещества по количеству вступившего с ним в реакцию другого вещества.



Титрование – процесс постепенного добавления точно измеренных объемов стандартного реагента (*титранта*) известной концентрации к определенному объему раствора исследуемого вещества.

Титрант добавляют маленькими порциями к раствору исследуемого вещества до тех пор, пока не будет достигнута *точка эквивалентности*. Она отвечает объему титранта, при котором в реакцию вступает все определяемое вещество. Точку эквивалентности находят по изменению свойств титруемого раствора (цвет, рН и др.) при помощи приборов или визуально.

В точке эквивалентности

$$C_{\text{титр}} V_{\text{титр}} / \nu_{\text{титр}} = C_{\text{в-ва}} V_{\text{в-ва}} / \nu_{\text{в-ва}},$$

где C – молярная концентрация,

V – объем, ν – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции при данном веществе.

Откуда вычисляют искомую концентрацию исследуемого вещества $C_{\text{в-ва}}$.

На рисунке представлена лабораторная установка для проведения титрования.



Классификация титриметрических методик по типу используемой химической реакции

Реакция	Метод	Реагент (титрант)	Вариант метода	Определяемые вещества
Протолиз	Метод нейтрализации	HCl, HClO ₄ , HNO ₃	Ацидиметрия	Основания
		KOH, NaOH и др.	Алкалиметрия	Кислоты
Комплексообразование	Комплексометрия	ЭДТА	Комплексонометрия	Металлы и их соединения
		NaF KCN	Фторидометрия, цианидометрия	Некоторые металлы, органич. вещества
Окисление-восстановление	Редоксиметрия	KMnO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇	Перманганатометрия хроматометрия	Восстановители
		KI и Na ₂ S ₂ O ₃	Иодометрия	Восстановители, окислители, кислоты
		Аскорбиновая кислота	Аскорбинометрия	Окислители
Осаждение	Седиметрия	AgNO ₃	Аргентометрия	Галогениды
		Hg ₂ (NO ₃) ₂	Меркуриметрия	
		KSCN	Роданометрия	Некоторые металлы
		Ba(NO ₃) ₂	Бариеметрия	Сульфаты

Задачи на титриметрические методы анализа

Какой объем концентрированной соляной кислоты ($\omega = 37\%$, $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 500 мл 0,1 М раствора?

Вычислить молярную концентрацию раствора соляной кислоты, если на титрование аликвоты в 20 мл израсходовано 19,2 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия.

К 20 мл 0,1 М раствора соляной кислоты прибавили 30 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Определить, чему равен рН полученного раствора.

Сколько грамм фосфорной кислоты содержится в растворе, если на его титрование затрачено 25,56 мл 0,2 М раствора гидроксида натрия?

Проба муравьиной кислоты массой 2,32 г разбавлена водой в мерной колбе емкостью 100 мл. На титрование 10 мл разбавленного раствора затрачено 7,2 мл гидроксида калия с концентрацией 0,15 М. Определить массовую долю кислоты в исходной пробе.

Навеску 2 г неизвестного вещества растворили в мерной колбе емкостью 100 мл. На титрование 25 мл полученного раствора израсходовали 20,0 мл 0,4455 М раствора соляной кислоты. Определить, что входило в состав анализируемого вещества: гидроксид калия или натрия.

На нейтрализацию 0,4 г смеси, состоящей из карбонатов натрия и калия, израсходовали 22,0 мл 0,3 М раствора соляной кислоты. Вычислить процентное содержание карбонатов в смеси.

Сколько грамм хлорида калия содержится в 250 мл раствора, если на титрование аликвоты в 25,0 мл затрачено 34,0 мл 0,105 М раствора нитрата серебра?

Сколько грамм хлорида натрия содержится в 1 л рассола, если после разбавления 10,0 мл в мерной колбе емкостью 500 мл на титрование 25,0 мл раствора потребовалось 24,42 мл 0,1 М раствора нитрата серебра?

Сколько миллилитров 0,1 М раствора нитрата серебра потребуется на титрование 12,0 мл раствора, содержащего 6,5 г/л хлорида калия?

Навеску 2,408 г технического хлорида натрия растворили в мерной колбе емкостью 500 мл. На титрование 25 мл раствора израсходовали 20,35 мл 0,1 М раствора нитрата серебра. Определить процентное содержание хлорида в исходной соли.

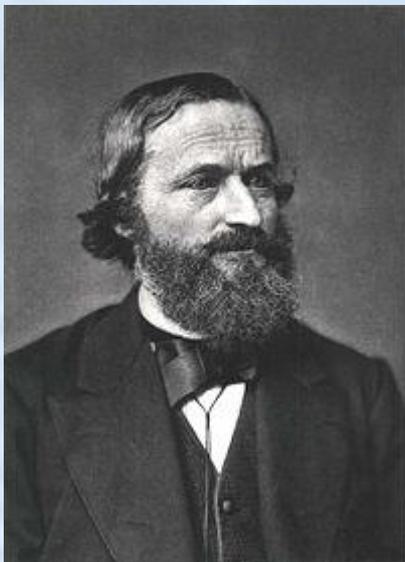
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Метод качественного и количественного анализа, основанный на изучении спектров вещества.

Спектр – совокупность электромагнитных волн, излучаемых или поглощаемых атомами или молекулами вещества.



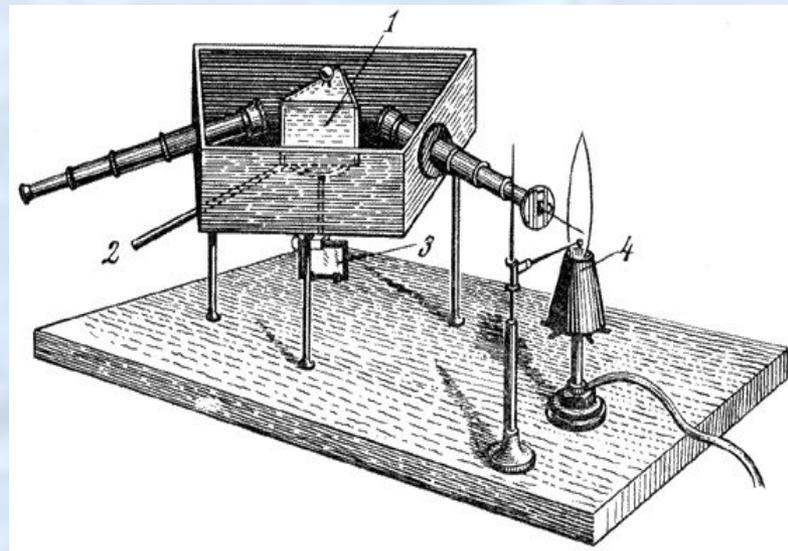
Метод спектрального анализа был разработан в 1859 г. немецкими учеными Г.Р. Кирхгофом и Р. Бунзеном.



Густав Роберт
КИРХГОФ (1824-1887)



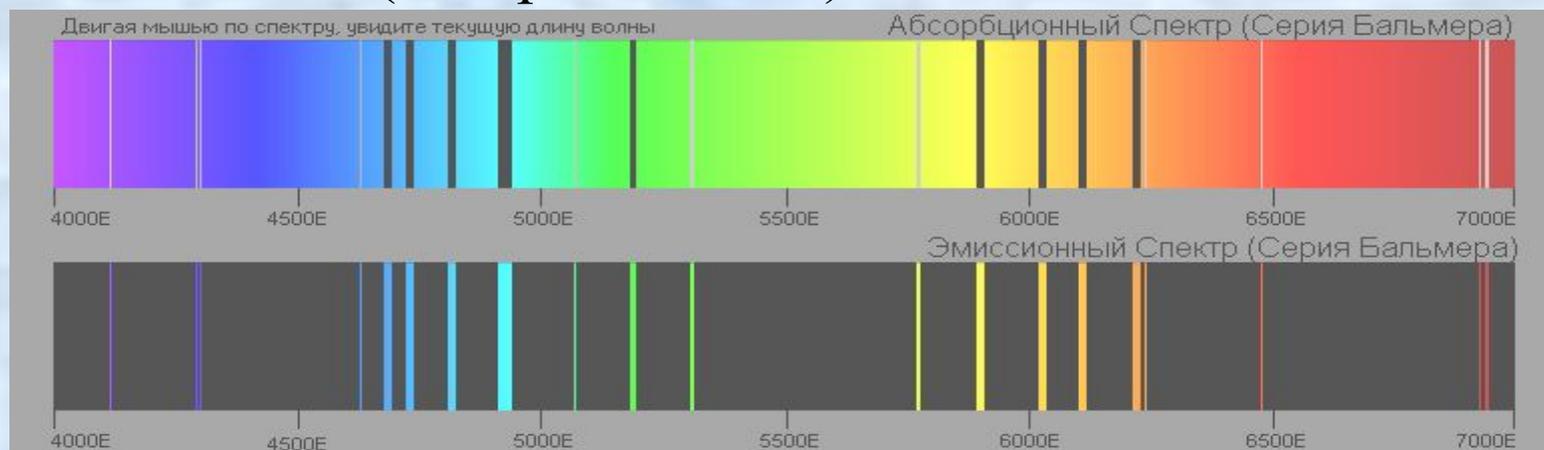
Роберт Вильгельм
БУНЗЕН (1811-1899)



Спектроскоп

Спектроскоп, сконструированный Кирхгофом, состоял из горелки Бунзена, в пламя которой помещали исследуемый образец, коллиматорной трубы, где расходящийся пучок света преобразовывался в параллельный, трехгранной стеклянной призмы, разлагающей свет в спектр, и второй коллиматорной трубы, фокусирующей спектр на глаз наблюдателя.

Различают спектры испускания (эмиссионные) и спектры поглощения (абсорбционные).

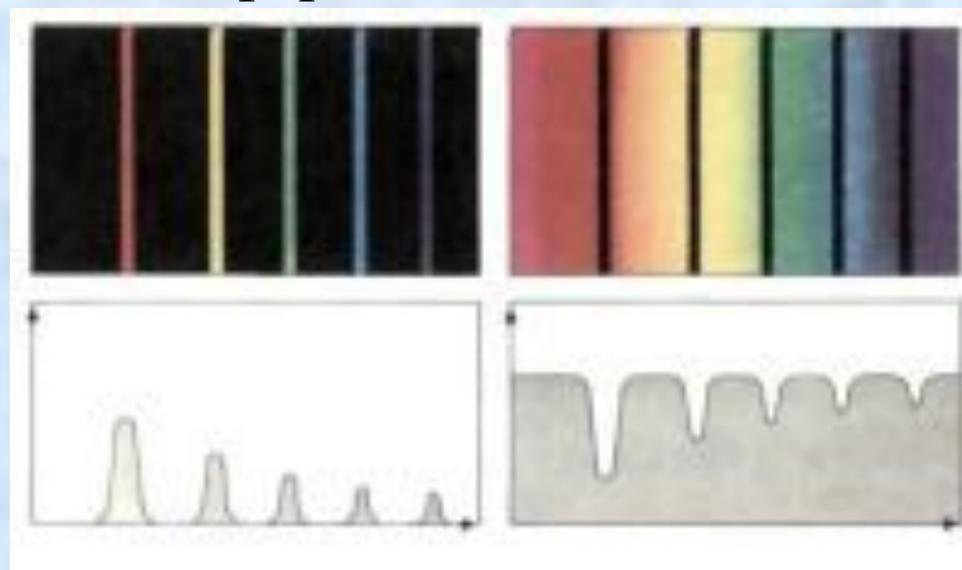


Спектры
Zn

Способы отображения спектральной информации:

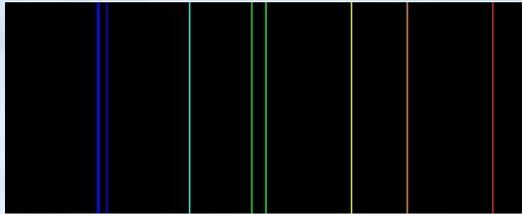
А) фотографический – по оси x отложена длина волны или частота

Б) графический – по оси y отложена интенсивность излучения (поглощения) на данной длине волны.



Виды спектров

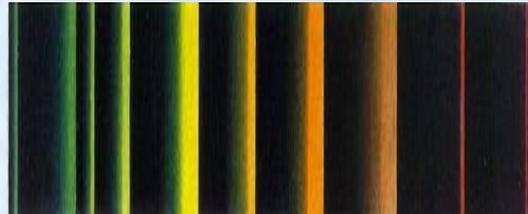
Линейчатый



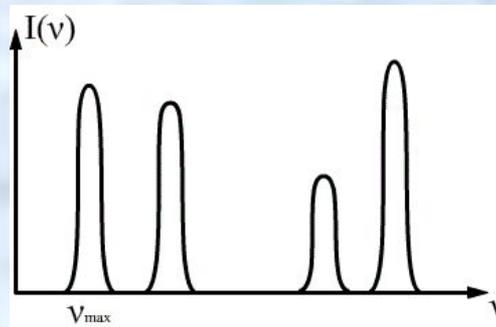
Характерен для
отдельных атомов



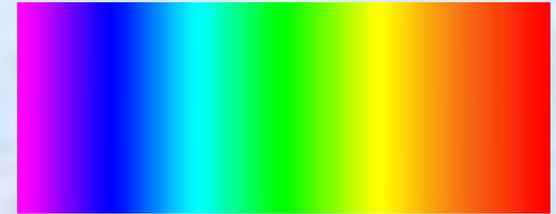
Полосатый



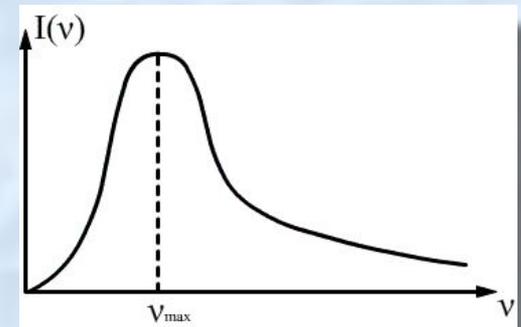
Характерен для
молекул



Сплошной



Характерен для
нагретых твердых тел



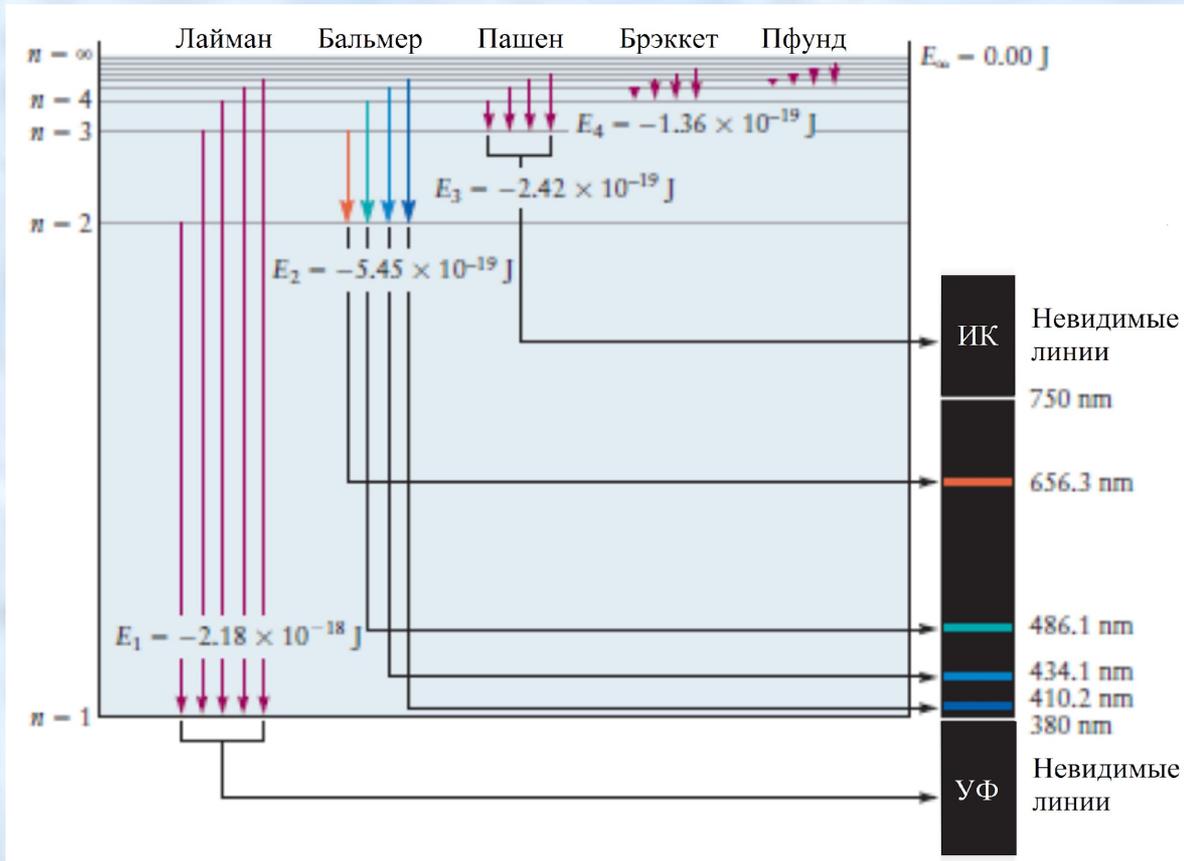
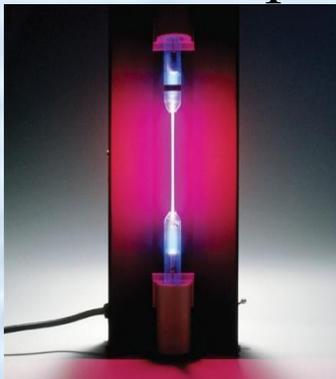
Примерный вид распределения энергии в спектре по частотам.

Наличие в спектрах атомов линий с определенными частотами обусловлено переходами электронов, причем энергия фотона, испускаемого или поглощаемого атомом, связана с энергиями электронных орбиталей соотношением:

$$E_{\text{фот}} = h\nu = E_k - E_i,$$

где индекс k относится к орбитали с большей энергией, индекс i — с меньшей.

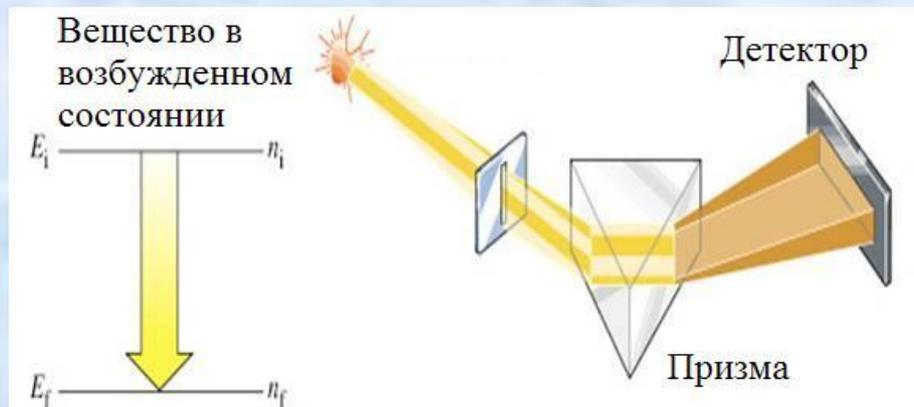
Связь спектра излучения атомарного водорода с переходами электрона между различными уровнями энергии



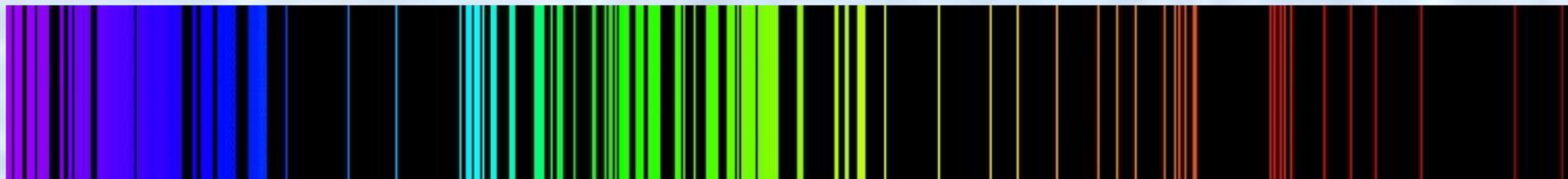
Оптическая спектроскопия исследует ультрафиолетовую (200-400 нм), видимую (400-750 нм) и ближнюю инфракрасную (750-1000 нм) области спектра.

Поглощение или испускание в этой области обусловлено переходами электронов в атомах или молекулах.

Атомно-эмиссионная спектроскопия связана с нагреванием веществ до высокой (~ 2000 °С) температуры с целью разложить вещество на атомы, находящиеся в возбужденном состоянии.



Эмиссионный спектр атомов железа.



Абсорбционная спектроскопия связана с поглощением света веществом. Способность вещества поглощать свет связана с концентрацией данного вещества.

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l = D_\lambda$$

где I_0 и I – интенсивность падающего на образец и прошедшего через образец света, C – молярная концентрация, l – длина оптического пути (см), ε_λ – коэффициент экстинкции вещества ($M^{-1}cm^{-1}$),

D_λ – оптическая плотность на данной длине волны.

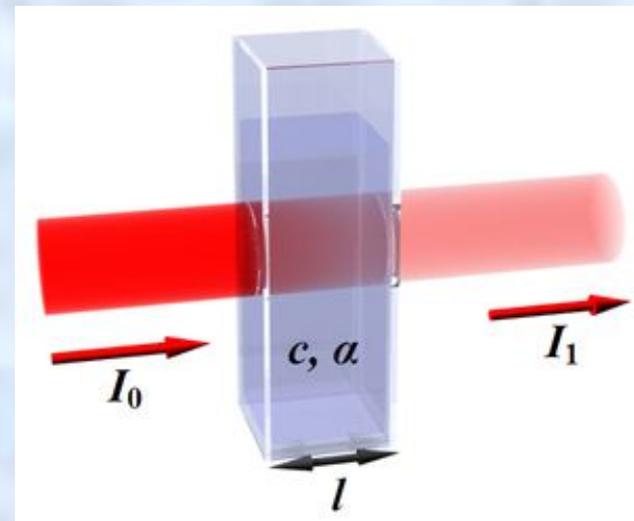
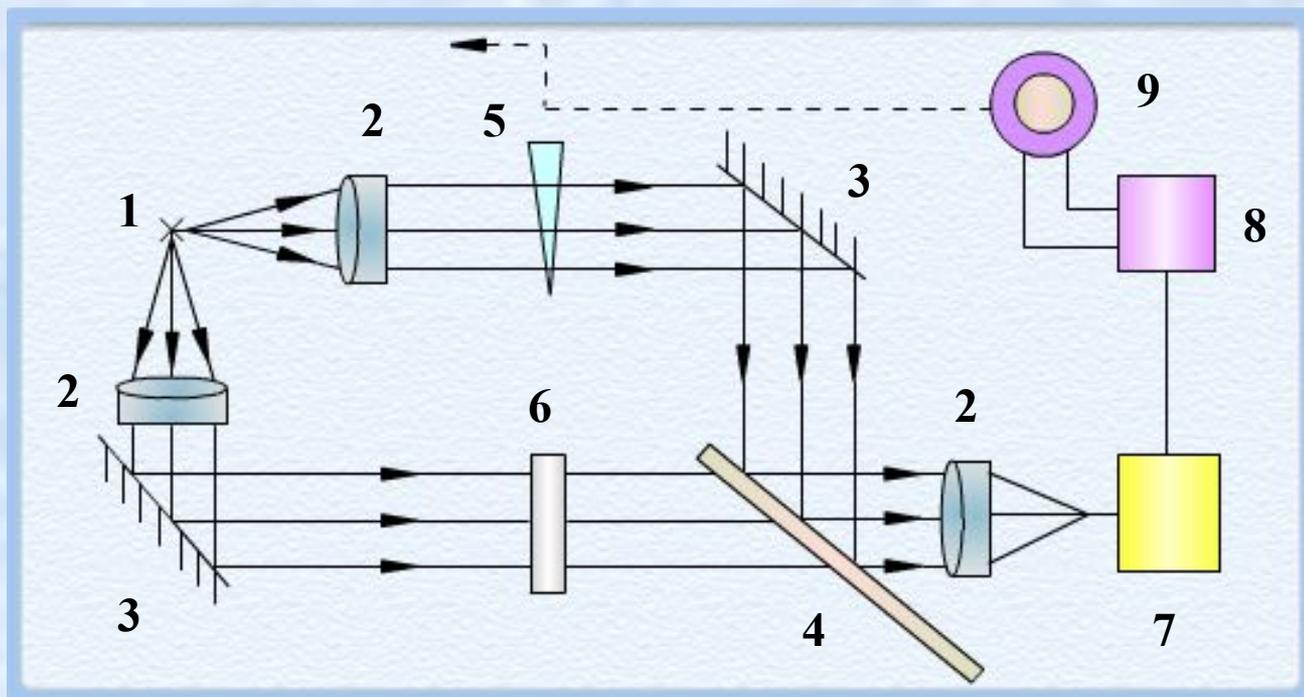
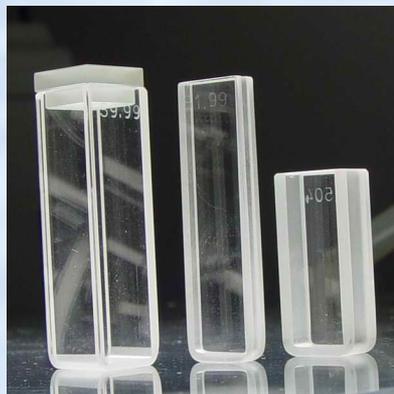


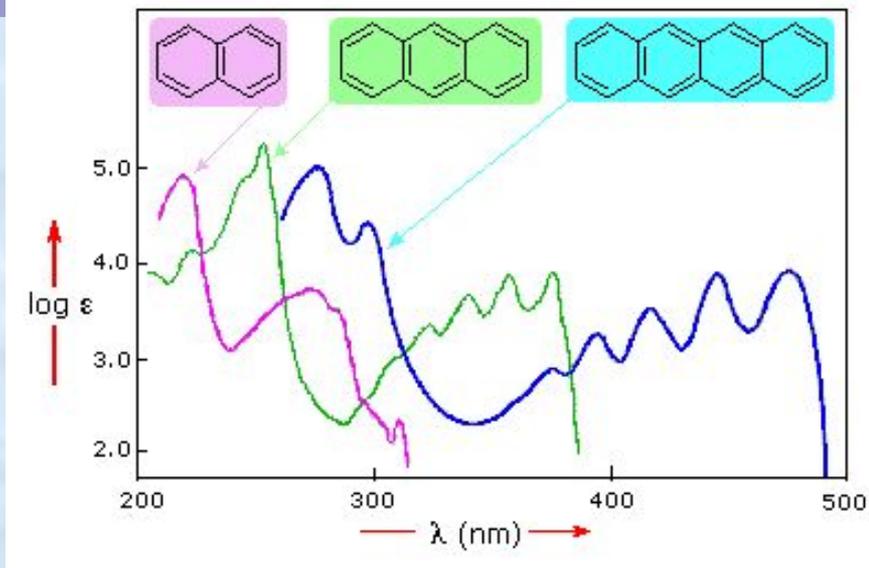
Схема устройства однолучевого спектрофотометра





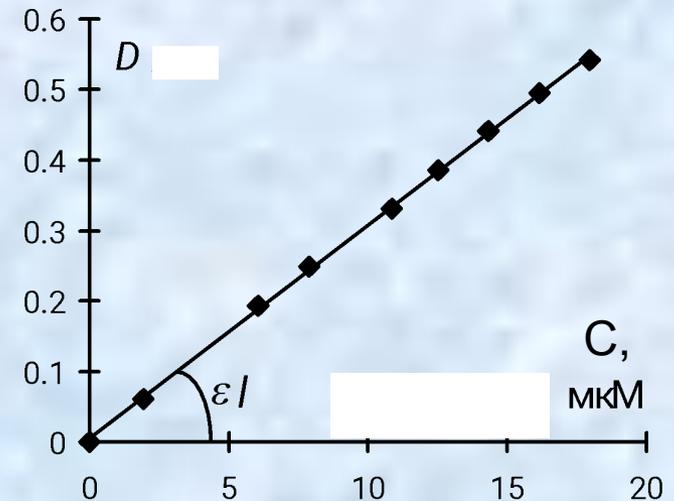
Схема устройства двулучевого спектрофотометра: 1 – источник света, 2 – фокусирующие линзы, 3, 4 – зеркала, 5 – эталонный образец, 6 – исследуемый образец, 7 – фотоприемник, 8 – преобразователь сигнала, 9 – дисплей.



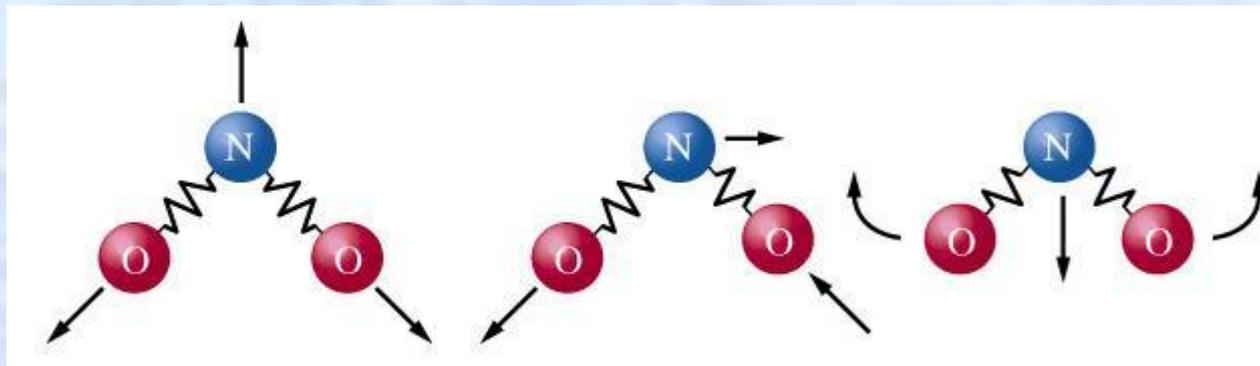


Спектр поглощения молекул представляют в виде графика, отображающего зависимость поглощения от длины волны. Спектры молекул отличаются по положению максимумов полос поглощения и их интенсивности.

По спектрам можно проводить и количественный анализ веществ. С этой целью измеряют поглощение нескольких растворов данного вещества с известной концентрацией и строят калибровочный график $D - C$. Затем по этому графику и измеренному значению оптической плотности исследуемого раствора определяется неизвестная концентрация.

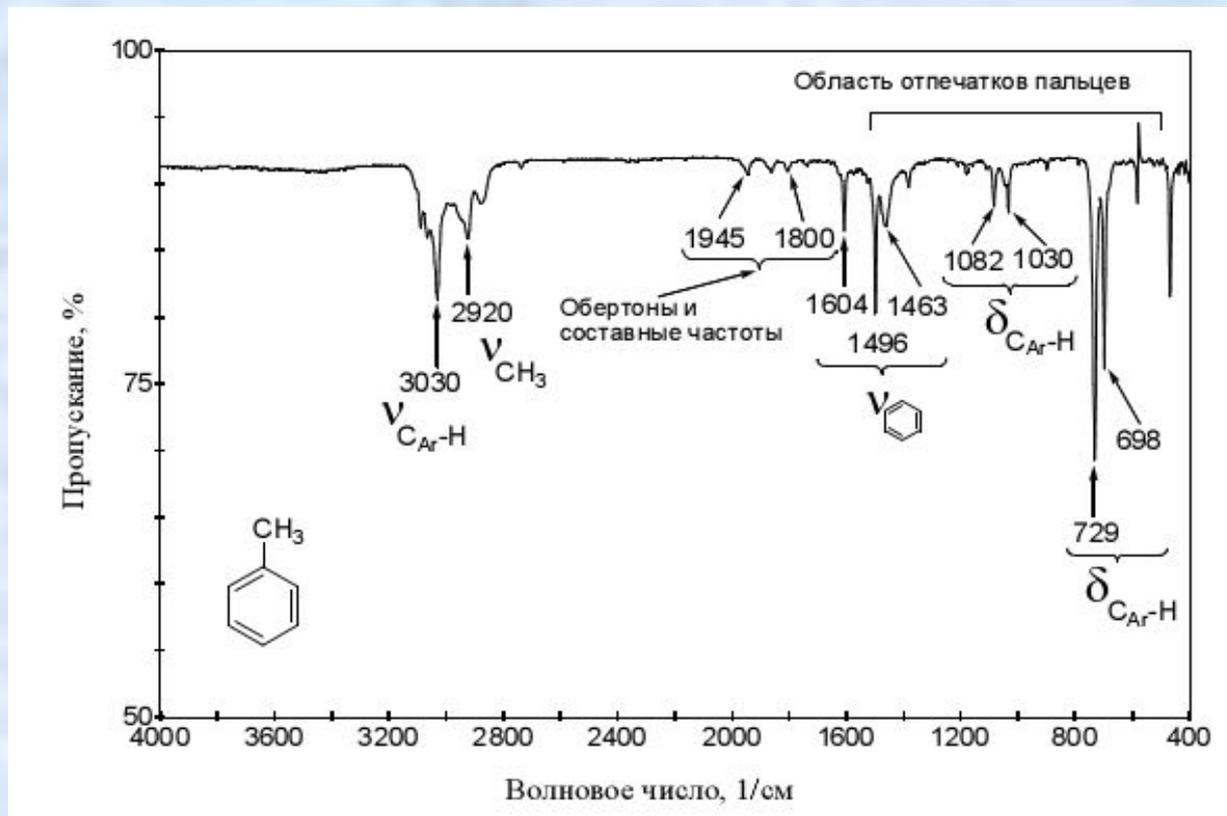


Поглощение света веществом в ИК области ($10^3 - 10^6$ нм) связано с колебаниями атомов в молекуле данного вещества.



Хотя частоты колебаний атомов по химическим связям индивидуальны у каждого вещества, тем не менее можно выделить области, характерные для колебаний однотипных связей. И по ИК-спектру можно установить наличие в молекуле тех или иных функциональных групп.

Колебания вдоль химической связи	Волновое число, см^{-1}
O-H	3350–3250
N-H	3460–3280
C-H	2980–2850
$\text{C}\equiv\text{C}$	2300–2100
C=O	1870–1650
C=N	1620–1560
C=C	1645–1615



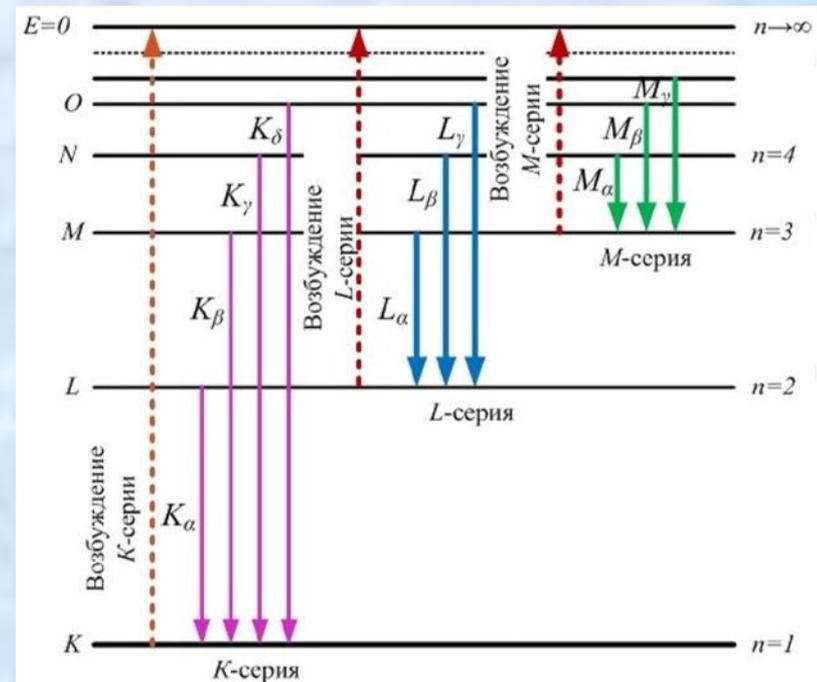
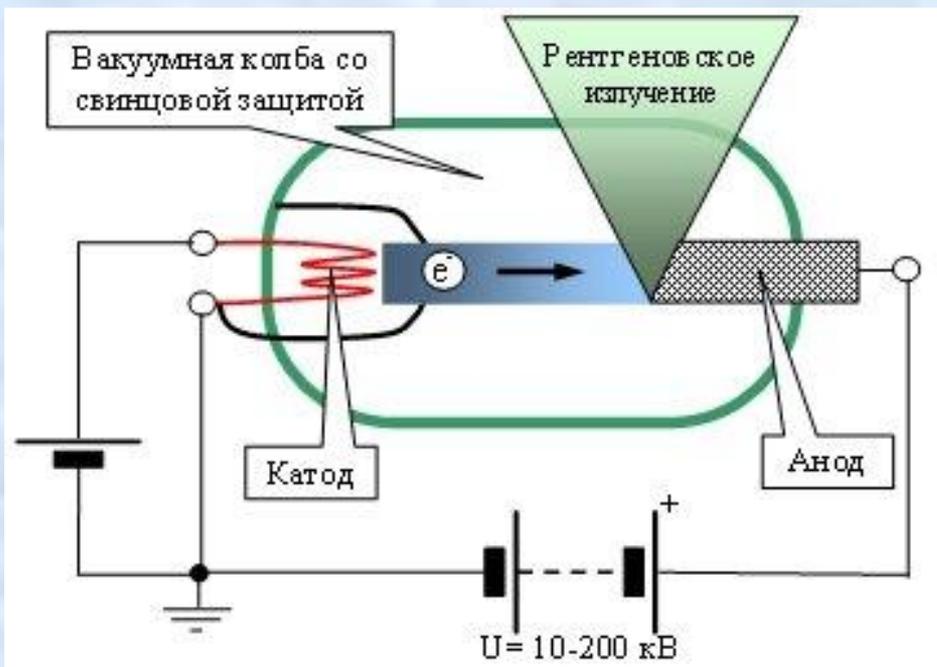
В ИК спектроскопии принято откладывать по оси x волновое число – величину, обратную длине волны λ , а по оси y – пропускание света образцом $T = I/I_0$ (%).

Пропускание обратно поглощению, так что нижний конец линии в ИК-спектре соответствует максимальному поглощению света.

Рентгеновское излучение было открыто 1895 г. Оно возникает при облучении металлического анода быстрыми электронами, которые выбивают из металла электроны, находящиеся на внутренних орбиталях. Тогда электроны с внешних орбиталей переходят на освободившуюся орбиталь, испуская при этом характеристическое рентгеновское излучение.



Вильгельм Конрад
РЕНТГЕН (1845-1923)



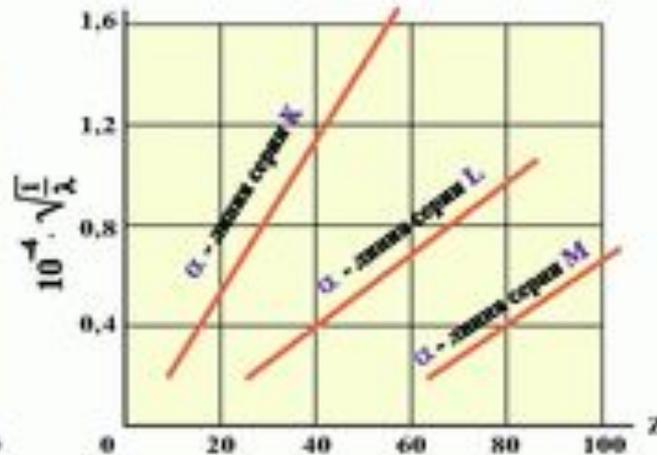
Закон Мозли: квадратный корень из частоты характеристического рентгеновского излучения атома пропорционален заряду ядра.

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = \text{const} \cdot (Z - 1)$$

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ И ГРАФИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЗАКОНА МОЗЛИ

Металл мешки	Z (заряд ядра атома)	Длина волны рентгеновского излучения λ , пм
K	19	
Ca	20	
Sc	21	
Ti	22	
V	23	
Cr	24	
Mn	25	
Fe	26	
Co	27	
Ni	28	
Cu	29	
Zn	30	

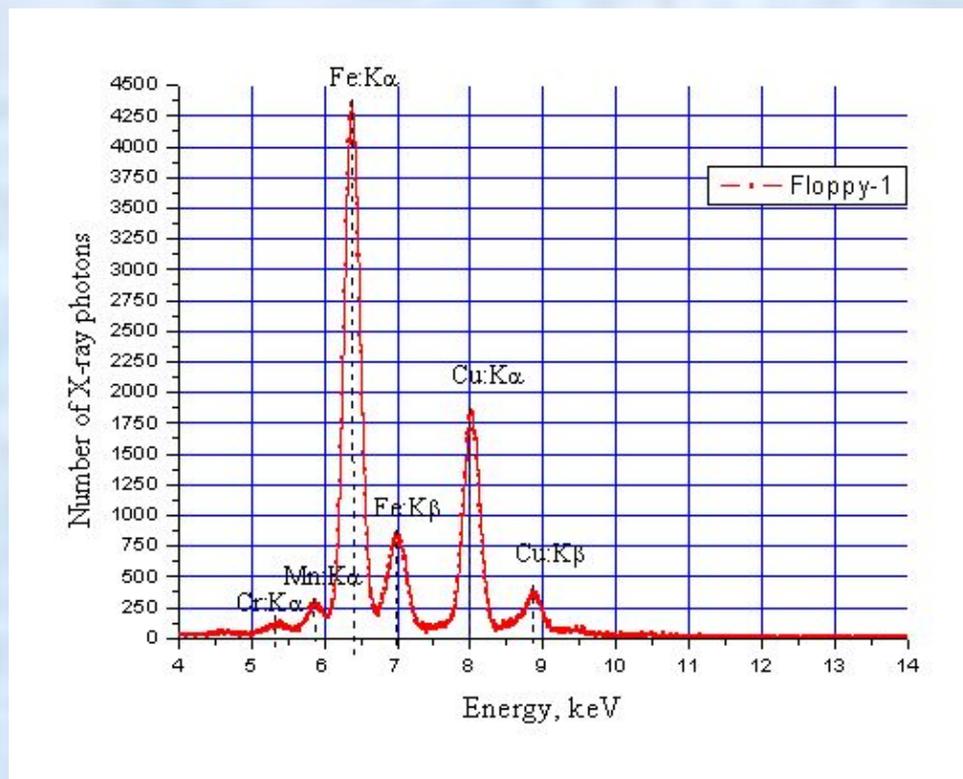
0 100 200 300 400



Это позволяет использовать рентгеновскую спектроскопию для качественного и количественного исследования химического состава материала. Недостаток метода – высокая погрешность при определении легких элементов 1 и 2 периодов.

При графическом изображении рентгеновского спектра по оси х откладывают не длину волны, а напряжение, при котором регистрируется сигнал (в кэВ).

Пересчет энергетических характеристик в волновые осуществляется по формуле: $\lambda = 1,24 \cdot 10^{-6} / E$ (эВ).



Рентгеновский спектр компьютерного диска.

Задачи по оптическим методам анализа

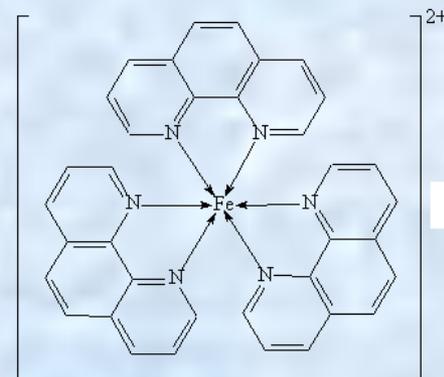
Пропускание T исследуемого раствора равно 62,3 %. Какова оптическая плотность данного раствора?

Вычислить коэффициент экстинкции ионов меди в растворе, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,24 мг меди в 250 мл воды, равна 0,14 (при длине оптического пути 2 см).

В полупроводниковых материалах необходимо измерять содержание меди на уровне 10^{-5} %. Каким минимальным коэффициентом экстинкции должно обладать комплексное соединение меди, чтобы можно было использовать спектрофотометрическое определение, если навеска образца 1 г, объем измеряемого раствора – 5 мл, длина оптического пути – 5 см, а минимальное допустимое значение оптической плотности составляет 0,02?

Для определения меди в цветном сплаве из навески 0,325 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250 мл окрашенного раствора аммиаката меди. Оптическая плотность этого раствора, измеренная в кювете длиной 2 см, составила 0,254. Определить процентное содержание меди в сплаве, если коэффициент экстинкции аммиаката меди на выбранной длине волны равен 423 ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$).

Для определения содержания ионов железа в промышленных водах из 100 мл воды после упаривания и обработки о-фенантролином было получено 25 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора, измеренная при длине оптического пути 1 см, оказалась равной 0,460. Определить содержание ионов железа в воде (в мг/л), если коэффициент экстинкции комплекса на данной длине волны равен 1100.



Навеску руды массой 0,5 г растворили в кислоте, разбавили раствор до 1000 мл и отфильтровали. В 50 мл фильтрата окислили ионы марганца до перманганата и разбавили раствор до 250 мл. Оптическая плотность полученного раствора составила 0,560.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы вместимостью 250 мл поместили 5, 7, 9, 11, 13, 15 мл стандартного раствора перманганата, содержащего 1,25 мг/мл марганца, и измерили оптические плотности полученных калибровочных растворов в тех же условиях.

$V_{ст}, \text{мл}$	5	7	9	11	13	15
D	0,334	0,472	0,607	0,743	0,877	1,010

Определить по этим данным массовую долю марганца в исследуемом образце руды.

Длина волны К-серии меди $\lambda_{K\alpha} = 1,540 \text{ \AA}$. Определить длину волны К-серии молибдена.