

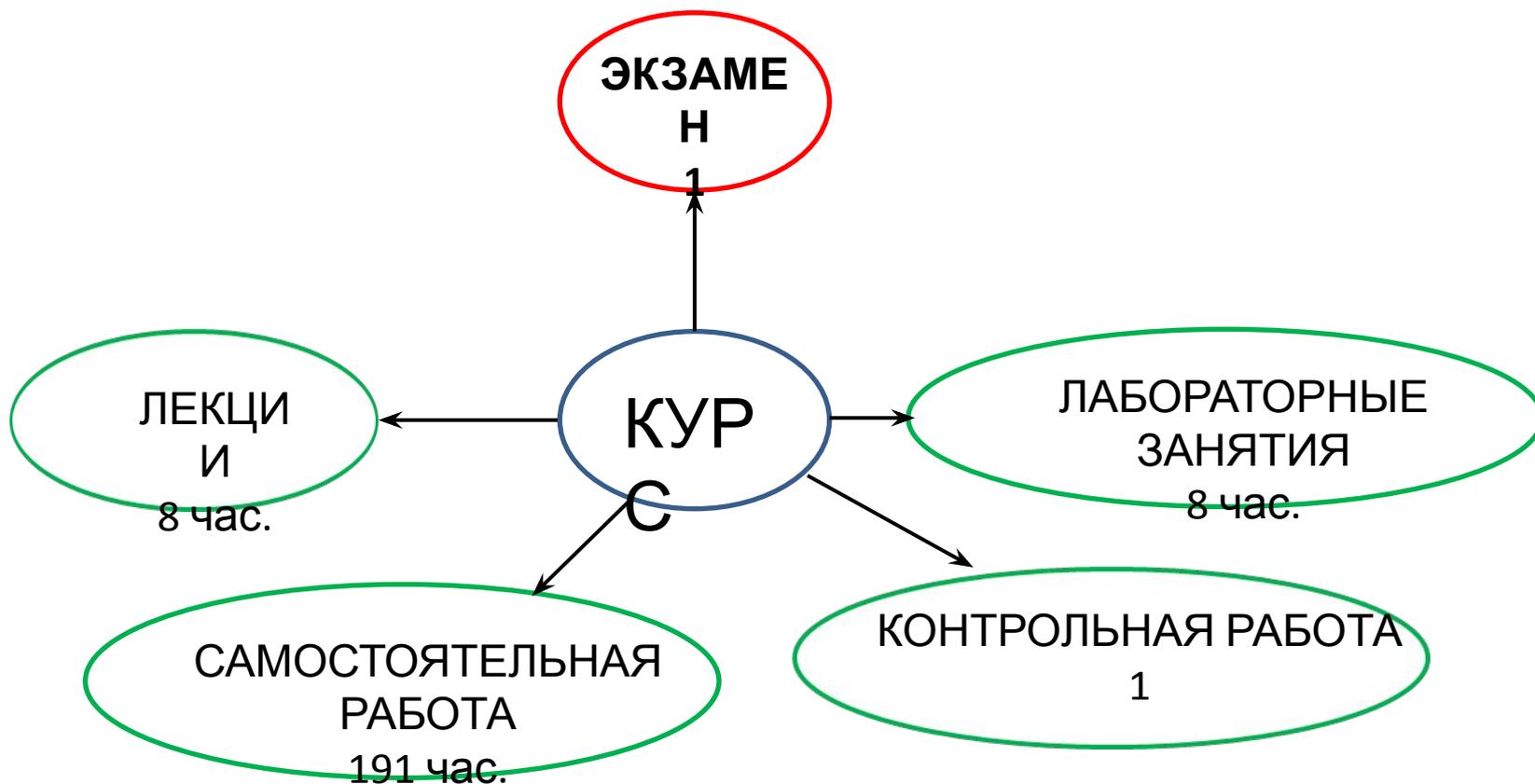
Презентация курса лекций

Аналитическая химия

Авторы: к.х.н. Лысова С.С., к.х.н. Старикова Т.А.

20.03.01 – Техносферная безопасность

Компоненты курса



Введение в аналитическую химию

Аналитическая химия – это наука о методах и средствах химического анализа и в известной мере установления химического строения.

Основные задачи аналитической химии:

- расшифровка химического состава неизвестных природных и синтетических объектов;
- контроль качества исходного сырья и готовой продукции;
- контроль качества окружающей среды (экологический мониторинг).

Для решения задач разрабатываются различные методы, а на их основе - методики .

Метод анализа – достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава безотносительно к определяемому компоненту и (обычно) к анализируемому объекту.

Методика анализа – это подробное описание анализа данного объекта на заданные компоненты с использованием выбранного метода.

Классификация методов анализа

1) по объектам анализа: неорганический и органический;

2) по цели: качественный и количественный анализ;

КАЧЕСТВЕННЫЙ
АНАЛИЗ
ЧТО?

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ
АНАЛИЗ
СКОЛЬКО?

Качественный анализ показывает, какие химические элементы, ионы или группы содержит образец.

Количественный анализ показывает количество компонентов, входящих в состав анализируемого образца или их процентное отношение в анализируемом образце.

Качественный анализ всегда предшествует количественному анализу.

3) по характеру измеряемого свойства: химические, физические, биологические и физико-химические

Классификация методов анализа

В основе химических методов (гравиметрия, титриметрия) лежат химические реакции, главным требованием к которым является наличие аналитического сигнала.

Аналитические сигналы в качественном анализе

- образование осадка: $Hg^{2+} + 2J^{-} \longrightarrow HgJ_2 \downarrow$
красный

- появление, исчезновение окраски раствора (цветные реакции): $Mn^{2+} \longrightarrow MnO_4^{-}$
бесцветный фиолетовый

- выделение газа: $NH_4^{+} + OH^{-} \longrightarrow NH_3 \uparrow + H_2O$

- реакция образования кристаллов строго определенной формы;

- реакции окрашивания пламени.

Классификация методов анализа

Летучая соль металла	Окраска пламени
Натрия	интенсивно - желтая
Калия	фиолетовая
Рубидия и цезия	розово – фиолетовая
Лития и стронция	карминово - красная
Бария	зеленая
Кальция	кирпично-красная
Меди и бора	голубая или зеленая (при большой концентрации меди)
Свинца, мышьяка, сурьмы	бледно - голубая

В количественном анализе аналитическим сигналом служит масса осадка, расход реагента.

Классификация методов анализа

В основе **физических методов** лежит измерение какого-либо физического параметра, который является функцией состава.

Физические методы анализа:

- Спектроскопические – основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением;
- Электрохимические – основаны на использовании процессов, происходящих в электрохимической ячейке;
- Термометрические – основаны на тепловом воздействии на вещество;
- Радиометрические – основаны на ядерных реакциях
- и т.д.

В основе **физико-химических методов** лежит химическая реакция, а измерению подлежит физический параметр.

Между физическими и физико-химическими методами не всегда можно провести строгую границу. Иногда их объединяют под общим названием: «**инструментальные**» методы, так как для измерений требуются инструменты, т.е. приборы или измерительная техника.

Классификация методов анализа

4) по количеству анализируемого вещества:

Старое наименование	Новое наименование	Количество исследуемого вещества	
		г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1 - 10	10 - 100
Полумикроанализ	Сантиграмм-метод	0,05 - 0,5	1 - 10
Микроанализ	Милиграмм-метод	$0,001 - 10^{-6}$	$0,1 - 10^{-4}$
Ультромикроанализ	Микрограмм-метод	$10^{-6} - 10^{-9}$	$10^{-4} - 10^{-6}$
Субмикроанализ	Нанограмм-метод	$10^{-9} - 10^{-12}$	$10^{-7} - 10^{-10}$

Требования, предъявляемые к методам анализа

- 1) **правильность** – параметр, характеризующий близость экспериментальных и истинных значений измеряемой величины;
- 2) **воспроизводимость** – это мера того, как повторяются результаты при многократном проведении анализа;
- 3) **точность анализа** – определяется суммой правильности и воспроизводимости;
- 4) **предел обнаружения (ПО)** – это минимальная концентрация вещества, которая может быть определена данным методом с какой-то допустимой погрешностью (моль/дм³; %);
- 5) **избирательность (селективность)** – возможность определения нужных веществ (ионов) в присутствии других;
- 6) **специфичность** – возможность обнаружить или определить только один компонент в смеси без помех со стороны других компонентов;
- 7) **экспрессность** – быстрота проведения анализа;
- 8) **экономичность** – стоимость и доступность реактивов, оборудования;
- 9) **автоматизация** – увеличивает скорость проведения анализа, облегчается труд аналитика;
- 10) **дистанционность** – проведение анализа на расстоянии;
- 11) **другие требования:**
 - проведение анализа без разрушения образцов (произведения искусства, археологические образцы и т.д.);
 - проведение локального анализа (химический анализ вкраплений, выяснение состава штрихов и пятен в рукописях и т. д.).

Качественный анализ

Аналитические группы катионов и анионов

Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

Катионы делят на **5 аналитических групп**, включающие наиболее сходные ионы. Каждая группа (кроме I-ой) имеет свой групповой реактив – **осадитель**, который образует необходимое соединение одновременно со всеми катионами данной группы.

Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

Группа катионов	Катионы	Групповой реагент	Аналитическая форма и характеристики
I	K^+ ; Na^+ ; NH_4^+ ; Mg^{2+} ; Li^+ ; Cs^+	- (отсутствует)	карбонаты, хлориды, сульфиды, сульфаты, гидроксиды (кроме $Mg(OH)_2$) хорошо растворимы в воде
II	Ba^{2+} ; Ca^{2+} ; Sr^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$ + + $(NH_4OH + NH_4Cl)$ аммонийный буфер (pH~9)	$MeCO_3 \downarrow$ карбонаты не растворимы в воде, но растворимы в кислотах
III	Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Zn^{2+} ; Mn^{2+} ; Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+}	$(NH_4)_2S$ + + $(NH_4OH + NH_4Cl)$ аммонийный буфер (pH~9)	$Me(OH)_m \downarrow$; $MeS \downarrow$ сульфиды не растворяются в воде, растворяются в разбавленных кислотах
IV	Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Bi^{3+} ; Sn^{2+} ; Sn^{4+} ; Hg^{2+} ; As^{3+} ; As^{5+}	H_2S в присутствии HCl (pH~0.5)	$MeS \downarrow$ сульфиды, не растворимые в воде и разбавленных кислотах
V	Ag^+ ; Pb^{2+}	HCl	$MeCl_m \downarrow$ хлориды не растворяются в воде и разбавленных

Классификация анионов

Классификация анионов основывается на различной растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот

Номер группы	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	SO_4^{2-} ; SO_3^{2-} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; AsO_4^{3-} ; AsO_3^{3-} ; BO_2^- ; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$; CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; F^- ; SiO_3^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$	BaCl_2 нейтральный или слабощелочной раствор (pH~7-9)	соли бария малорастворимы в воде, растворимы в разбавленных минеральных кислотах (искл. BaSO_4)
II	Cl^- ; Br^- ; I^- ; S^{2-} ; SCN^- ; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; CN^- ; BrO_3^- ; IO_3^- ; ClO^-	AgNO_3 в присутствии разб. 2н. HCl	соли серебра малорастворимы в воде и разбавленных HNO_3
III	NO_3^- ; NO_2^- ; CH_3COO^- ; ClO_3^- ; MnO_4^-	- группового реагента нет	соли бария и серебра растворимы в воде, т.е. AgNO_3 и BaCl_2 не осаждают анионы III группы

Методы проведения качественного анализа

Систематический метод – основан на переведении пробы в раствор, разделении смеси ионов на группы с помощью групповых реагентов, а затем в пределах этих групп обнаруживают отдельные ионы характерными реакциями.

Достоинства метода: возможность получения достаточно полной информации о составе объекта.

Недостатки метода:

- громоздкость;
- трудоемкость выполнения;
- значительные потери обнаруживаемых ионов из-за многочисленных операций разделения.

Дробный анализ – обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности. Для обнаружения соответствующих ионов дробным методом необходимо применять специфические реактивы, позволяющие обнаружить искомый ион в присутствии посторонних ионов.

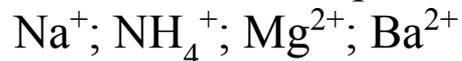
Достоинства метода:

- быстрота выполнения;
- экономичность (использование малых объемов)

Недостатки метода:

- трудно создавать условия, в которых реакция с обнаруживаемым ионом станет специфичной.

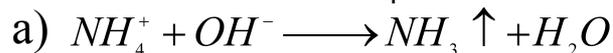
Пример: в растворе присутствуют катионы I и II гр.



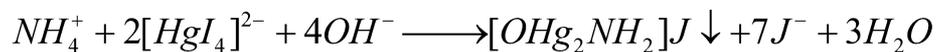
Необходимо провести анализ данной смеси.

I) Дробный анализ.

1) Открытие NH_4^+

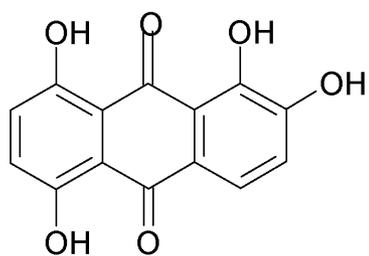


б) с реактивом Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$)

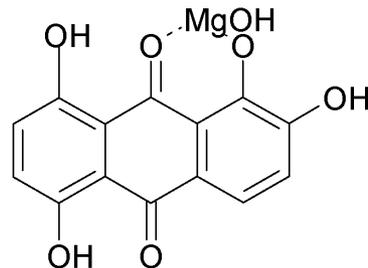


красно-бурый

2) Предварительное испытание на Mg^{2+} (хинализарин + NaOH)



+ Mg

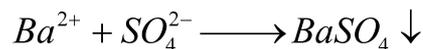


чувствительность реакции Mg^{2+} с хинализарином понижается в присутствии NH_4^+

хинализарин (органический краситель)

гидроокись Mg^{2+} адсорбируется на красителе (васильково-синий)

3) Проба с H_2SO_4



белый осадок

определению Na^+ мешают NH_4^+ и Mg^{2+}

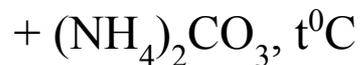
II) Систематический ход анализа

1) Разделение катионов I и II группы

а) подготовка раствора к осаждению:



б) осаждение катионов II группы



II группа в осадке



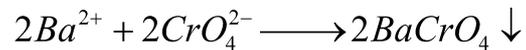
I группа в растворе



2) растворение осадка в CH_3COOH



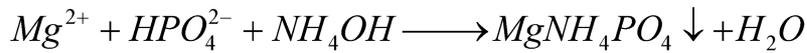
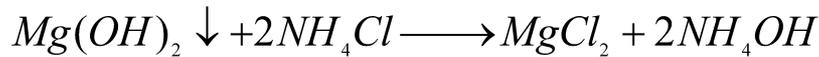
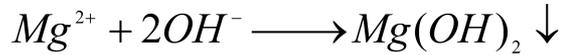
3) открытие Ba^{2+} (с дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)



желтый

Исследуем раствор, содержащий катионы I группы

4) открытие Mg^{2+} ($Na_2HPO_4 + NH_4OH + NH_4Cl$)



белый кр. осадок

Соль аммония NH_4Cl прибавляют, чтобы не образовывался осадок $Mg(OH)_2$

5) удаление NH_4^+ (выпаривание раствора и прокалывание осадка)



Отделение Mg^{2+} в присутствии NH_4^+ не может быть полным

6) отделение Mg^{2+}



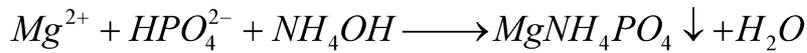
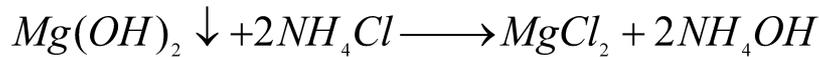
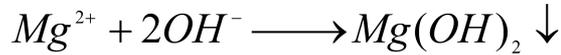
7) Открытие Na^+ (с дигидроантимонатом калия KH_2SbO_4)



белый кр. осадок

Исследуем раствор, содержащий катионы I группы

4) открытие Mg^{2+} ($Na_2HPO_4 + NH_4OH + NH_4Cl$)



белый кр. осадок

Соль аммония NH_4Cl прибавляют, чтобы не образовывался осадок $Mg(OH)_2$

5) удаление NH_4^+ (выпаривание раствора и прокалывание осадка)

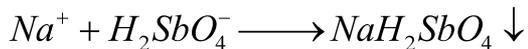


Отделение Mg^{2+} в присутствии NH_4^+ не может быть полным

6) отделение Mg^{2+}



7) Открытие Na^+ (с дигидроантимонатом калия KH_2SbO_4)



белый кр. осадок

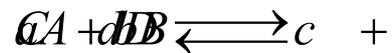
Закон действия масс (ЗДМ)

Открыт опытным путем К.М. Гульдбергом и П.Вааге в 1967 г.

Взаимодействие между различными веществами происходит при различных условиях и с различной скоростью.

В большинстве случаев реакции обратимы, т.е. протекают как в прямом, так и в обратном направлении.

Обратимая реакция в общем виде:



a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты;

A, B, C, D – различные вещества в реакционной смеси.

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов:

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

v_1 – скорость прямой реакции; v_2 – скорость обратной реакции; k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности, называемые константой скорости реакции.

Закон действия масс (ЗДМ)

Состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой, называется химическим равновесием: $V_1 = V_2$

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Отношение двух констант представляет собой константу: K_p

$$K_p = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Константа равновесия K_p показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции, если концентрация каждого из реагирующих вещества равна 1 моль/л.

K_p зависит от температуры и природы реагирующих веществ.

Закон действующих масс справедлив только для разбавленных растворов.

Если $K > 1$ – прямая реакция идет с большей скоростью;

Если $K < 1$ – обратная реакция идет с большей скоростью;

Если $K = 1$ – химическое равновесия, при котором в растворе присутствуют как продукты реакции, так и исходные вещества (обратимая реакция).

Сильные и слабые электролиты

Вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются электролитами.

Электролитическая диссоциация – это полный или частичный распад растворенного вещества на ионы.

Степень диссоциации – отношение числа молекул распавшихся на ионы ($n_{\text{дис.}}$) к общему числу молекул растворенного электролита (n_0) или отношение концентрации продиссоциированных молекул ($C_{\text{дис.}}$) к начальной концентрации раствора (C_0).

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис.}}}{n_0} = \frac{C_{\text{дис.}}}{C_0}$$

Степень диссоциации выражают либо в долях единицы, либо в процентах:

$$\alpha (\text{HNO}_2) = 10\% \text{ или } \alpha (\text{HNO}_2) = 0,1$$

Сильные и слабые электролиты

По степени диссоциации в растворах все электролиты делят на группы:

1) $\alpha > 30\%$ - сильные электролиты – хорошо растворимые соли, сильные кислоты и основания:

- Сильные кислоты: HCl , HBr , HI , HClO_4 , HMnO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , H_2SeO_4 ;

- Сильные основания: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

- Хорошо растворимые соли щелочных металлов, соли азотной кислоты, соли аммония и др.

2) α от 3% до 30% - электролиты средней силы: H_3PO_4 , H_2SO_3 , HF , HNO_2 .

3) $\alpha < 3\%$ - слабые электролиты:

- H_2O , NH_4OH ;

-многие неорганические кислоты: H_2S , HCN , HClO ;

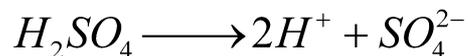
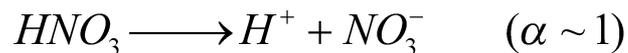
-практически все органические кислоты: HCOOH , CH_3COOH и т.д.;

-малорастворимые в воде основания: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

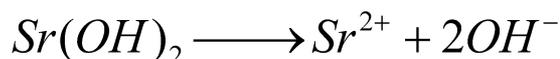
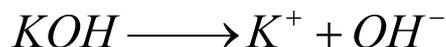
Диссоциация кислот, оснований и солей

1) Диссоциация сильных одно- и двухосновных кислот в разбавленных растворах проходит по одной (первой) ступени.

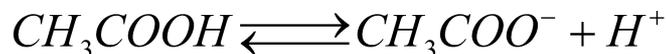
Равновесие смещено в сторону образования ионов:



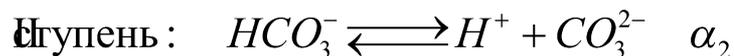
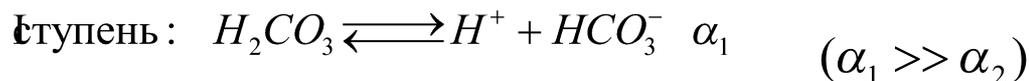
Сильные основания диссоциируют по одной ступени и находятся в растворе преимущественно в ионной форме:



2) Слабые одноосновные кислоты в растворах находятся в молекулярной форме, равновесие смещено в сторону образования недиссоциированных молекул кислоты:



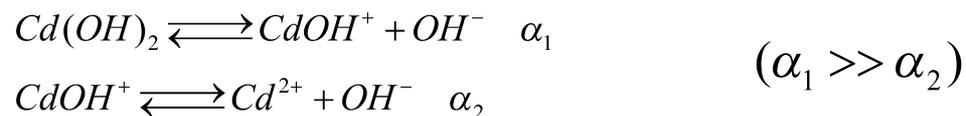
Слабые многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



$$(\alpha_1 \gg \alpha_2)$$

Диссоциация кислот, оснований и солей

Слабые многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



3) Соли диссоциируют в растворе на катионы металлов и анионы кислотных остатков.

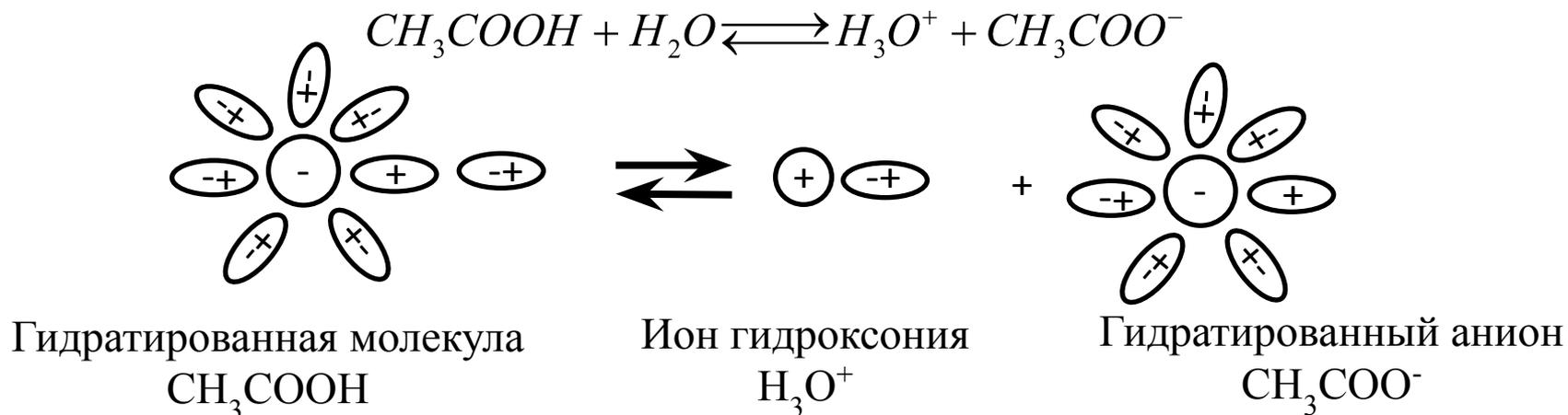
Независимо от состава соли диссоциируют в одну степень:



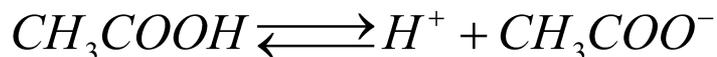
Вторичная диссоциация кислых и основных солей происходит при экстремальных условиях (повышенная температура).

Применение ЗДМ к растворам слабых электролитов

Рассмотрим диссоциацию уксусной кислоты:



Упрощенная запись:



Константу равновесия процесса диссоциации называют константой диссоциации K_D :

$$K_D = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1.75 \cdot 10^{-5} \quad (25^0 C)$$

Для слабого электролита K_D величина постоянная при данной температуре, которая не зависит от концентрации раствора (в отличие от α).

K_D – зависит от природы растворителя и растворенного вещества и температуры.

Применение ЗДМ к растворам слабых электролитов

Обозначим:

C – исходная концентрация уксусной кислоты (моль/л);

α – степень диссоциации уксусной кислоты.

$$[CH_3COO^-] = [H^+] = \alpha \cdot C$$

$$[CH_3COOH] = C - C\alpha = C(1 - \alpha)$$

Подставляем полученные концентрации в уравнение для K_D получим закон разбавления Оствальда:

$$K_D = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Закон разбавления Оствальда устанавливает зависимость между α слабого электролита и его концентрацией.

Если электролит достаточно слабый и раствор не слишком разбавлен, его степень диссоциации α очень мала и знаменателем можно пренебречь:

$$K_D \approx C\alpha^2 \quad \text{или} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_D}{C}}$$

Степень диссоциации возрастает с разбавлением раствора.

Измерив α при какой-либо концентрации и подставив в уравнение можно найти константу диссоциации.

Сильные электролиты в растворах

Диссоциация сильных электролитов ЗДМ не подчиняется. Это означает, что если определить экспериментально величины α для разных концентраций какого-либо сильного электролита и подставить в уравнение Оствальда, то полученные константы окажутся непостоянными. Следовательно, сильные электролиты констант диссоциации не имеют.

1923 г. теория Дебая-Хюккеля – «ионная атмосфера».

Для оценки состояния ионов в растворе пользуются не концентрацией, а активностью.

$$a_i = f \cdot C_i$$

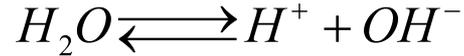
a_i – активность иона; C_i – концентрация;

f – коэффициент активности (мера отклонения свойств реального раствора от идеального).

f – характеризует влияние электростатических сил на способность иона к химическим действия; зависит от концентрации ионов и температуры.

С разбавлением раствора при $C \rightarrow 0$, $f \rightarrow 1$, тогда можно принять при $f = 1$, $a = C$.

Ионное произведение воды. Водородный показатель pH



$$K_p = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.8 \cdot 10^{-16} \quad (25^\circ C)$$

$$[H_2O] = const$$

1 л воды весит 997 г. при 25°C.

$$\nu_{H_2O} = \frac{997}{18.02} = 55.37 \quad \text{моль/л}$$

$$[H_2O] = 55.37 \quad /$$

$$[H^+][OH^-] = K_p \cdot [H_2O] \approx 1.0 \cdot 10^{-14} = K_w \quad (25^\circ C)$$

K_w - ионное произведение воды или константа автопротолиза.

С увеличением температуры K_w возрастает.

Ионное произведение воды. Водородный показатель pH

$[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$ – кислый раствор;

$[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$ – щелочной раствор;

$[H] = [OH^-] = 10^{-7}$ – нейтральный раствор.

Водородный показатель pH – десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком.

$$pH = -\lg[H^+]$$

Величина pH впервые была введена датским химиком С. Серенсеном.

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

Гидролиз солей

Гидролиз солей – это химическое взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к образованию слабого электролита.

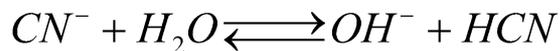
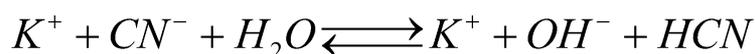
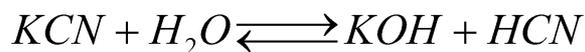
1) Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой гидролизу не подвергается.

Сильное основание, сильная кислота: KBr, NaCl, K₂SO₄ – гидролизу не подвергаются, pH≈7

2) Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой.

Сильное основание, слабая кислота: KCN, Na₂CO₃, CH₃COONa – гидролиз по аниону, pH>7

Уравнение гидролиза:

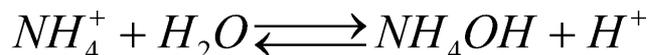
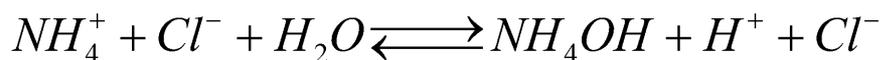
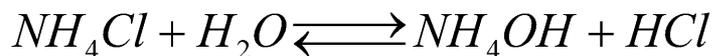


$$pH_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot pK_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

3) Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой.

Слабое основание, сильная кислота: NH₄Cl – гидролиз по катиону, pH<7

Уравнение гидролиза:



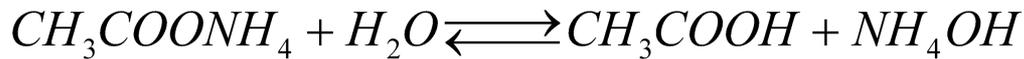
$$pH_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \cdot pK_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

Гидролиз солей

4) Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой.

Слабое основание, слабая кислота: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – гидролиз по катиону и по аниону, $\text{pH} \approx 7$

Уравнение гидролиза:



pH среды зависит от силы образующихся слабых кислоты и основания:

$$\text{p}K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1.76 \cdot 10^{-5};$$

$$\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.74 \cdot 10^{-5}$$

Если $\text{p}K_b \sim \text{p}K_a$, то связывание H^+ и OH^- происходит в одинаковой степени ($\text{pH} \sim 7$)

$$\text{pH}_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{p}K_b$$

Степенью гидролиза $\alpha_{\text{гидр}}$ называют отношение числа гидролизированных молекул $n_{\text{гидр}}$ к общему числу молекул растворенной соли $n_{\text{соли}}$.

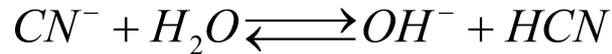
$$\alpha_{\text{гидр}} = \frac{n_{\text{гидр}}}{n_{\text{соли}}} = \frac{C_{\text{гидр}}}{C_{\text{соли}}}$$

$\alpha_{\text{гидр}}$ зависит от природы гидролизующейся соли: чем более слабым электролитом образована соль, тем сильнее она гидролизуется.

Гидролиз солей

Константу гидролиза можно рассчитать исходя из константы диссоциации воды и константы диссоциации образующегося в результате гидролиза слабого основания или слабой кислоты.

Для соли, образованной слабой одноосновной кислотой и сильным основанием: KCN



$$K_p = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-][H_2O]_{\approx const}}$$

Умножим обе части на H_2O :

$$K_{\text{гидр}} \cdot [H_2O] = K = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]}$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_a}$$

Для соли, образованной сильной кислотой и слабым однокислотным основанием:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_b}$$

Для соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_b \cdot K_a}$$

Методы количественного анализа

Методами количественного анализа определяют количественный состав соединения или его содержание в смеси. Разнообразные количественные методы разделяют на три класса: химические, физические и физико-химические.

Количественные химические методы анализа:

- Гравиметрический (весовой) – точно измеряют массу
- Титриметрический (объемный) – точно измеряют объем

Гравиметрический метод – основан на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного либо в элементарном виде, либо в виде соединения определенного состава.

Титриметрический метод – основан на измерении объема реактива с точно известной концентрацией, затраченного на реакцию взаимодействия с определяемым веществом.

Основная задача химического анализа – определение **количества вещества**

Моль – это такое количество вещества, которое содержит столько атомов условных частиц, сколько атомов содержится в 12 г углерода – 12 (изотоп ^{12}C), т.е. $6.02045 \cdot 10^{23}$.

$N_a = 6.02045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – постоянная Авогадро (число молекул или атомов в 1 моле вещества)

Способы выражения концентраций

Массовая доля $\omega(B)$ растворенного вещества В – это безразмерная величина, равная отношению массы растворённого вещества $m(B)$ к общей массе раствора $m_{\text{р-ра}}$:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m(B)}{m(B) + m(S)}$$

где $m(S)$ – масса растворителя.

Массовая концентрация $C(B)$ – отношение массы $m(B)$ растворенного вещества В к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$C(B) = \frac{m(B)}{V_{\text{р-ра}}}$$

Моляльная концентрация $C_m(B)$ (моляльность) – количество растворенного вещества В в 1 кг растворителя:

$$C_m(B) = \frac{n(B)}{m(S)} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot m(S)}$$

где $n(B)$ – количество растворенного вещества В; $m(S)$ – масса растворителя, кг; $M(B)$ – молекулярная масса растворенного вещества, г/моль.

Титр раствора $T(B)$ – это масса $m(B)$ растворенного вещества В (в граммах) в 1 мл раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$T(B) = \frac{m(B)}{V_{\text{р-ра}}}$$

Способы выражения концентраций

Молярная концентрация $C_M(B)$ – отношение числа молей $n(B)$ растворенного вещества В к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$C_M(B) = \frac{n(B)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(B)}{M(B)V_{\text{р-ра}}}$$

где $M(B)$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Мольная доля $\chi(B)$ вещества – отношение его количества молей к общему количеству молей всех компонентов раствора. Если количества молей растворителя S и растворенного вещества В выразить через $n(B)$ и $n(S)$, то их мольные доли $\chi(B)$ и $\chi(S)$ будут равны

$$\chi(B) = \frac{n(B)}{n(B) + n(S)}; \quad \chi(S) = \frac{n(S)}{n(B) + n(S)}; \quad \chi(B) + \chi(S) = 1$$

Мольную долю выражают в долях единицы.

Молярная концентрация эквивалента (нормальность) $C_{\text{экв}}(B)$ – это отношение количества вещества эквивалентов к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$C_{\text{экв}}(B) = \frac{n_{\text{экв}}(B)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(B)}{M_{\text{экв}}(B)V_{\text{р-ра}}}$$

где $n_{\text{экв}}(B)$ – количество вещества эквивалентов В.

Способы выражения концентраций

Эквивалентом называется условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции химически равноценна (или эквивалентна) одному иону водорода. Под условной частицей понимают молекулу, ион, электрон.

Величина эквивалента может иметь различные значения в зависимости от конкретной реакции, поэтому было введено понятие «фактор эквивалентности».

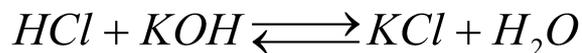
Фактор эквивалентности – это число, обозначающее, какая доля условной частицы вещества эквивалента одному иону водорода в кислотно-основной реакции.

$$f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{z}$$

z – число эквивалентности.

Фактор эквивалентности $f_{\text{ЭКВ}}(B)$ – безразмерная величина, равная единице или меньше единицы. Например, $1/2$, $1/3$, $1/5$.

Без указания реакции понятие эквивалент не имеет смысла!



Каждая молекула HCl отдает в реакции один ион водорода:

$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) = 1; z(\text{HCl}) = 1$$

Каждая молекула KOH отдает в реакции один гидроксид-ион:

$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{KOH}) = 1; z(\text{KOH}) = 1$$

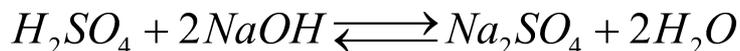
Способы выражения концентраций

Молярной массой эквивалента $M_{\text{ЭКВ.}}(\text{В})$ вещества В называют массу одного моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молекулярную массу вещества $M(\text{В})$:

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{В}) = f_{\text{ЭКВ.}}(\text{В}) \cdot M(\text{В}) = \frac{M(\text{В})}{z}$$

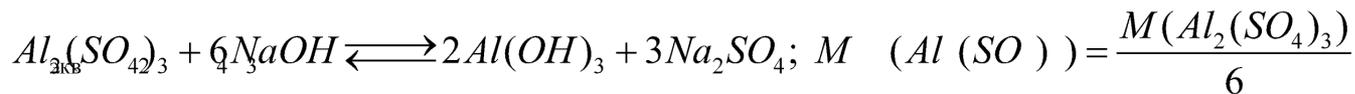
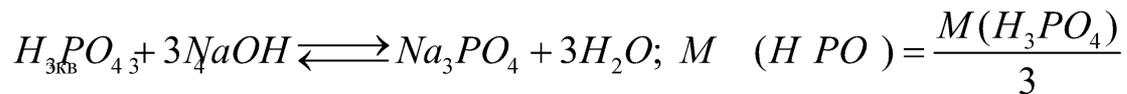
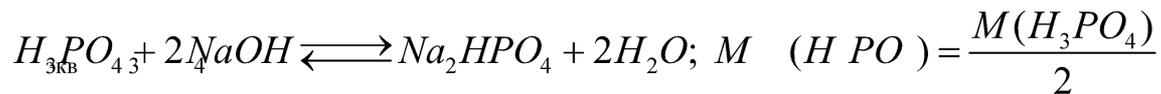
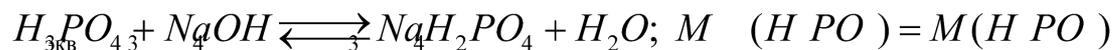
$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{KOH}) = M(\text{KOH});$$

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) = M(\text{HCl})$$



$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2; z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2; M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M/2;$$

$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) = 1; z(\text{NaOH}) = 1; M_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH});$$

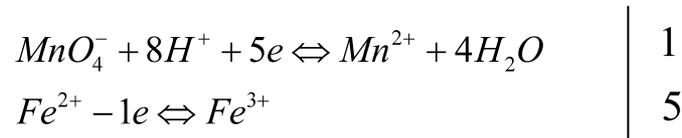


Способы выражения концентраций

Нормальная и молярная концентрации взаимосвязаны:

$$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}} \cdot V} = \frac{z \cdot m}{M \cdot V} = C_{\text{М}} \cdot z$$

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент – часть атома, молекулы или иона, на которую приходится отдаваемый или принимаемый электрон.



$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5}$$

Ошибки в количественном анализе

Все ошибки принято делить на три группы:

- грубые ошибки (промах);
- систематические ошибки;
- случайные ошибки.

Грубые ошибки – являются результатом небрежной работы: случайно перепутали растворы, ошибки при вычислениях, проливание раствора и т.д.

Грубые ошибки можно обнаружить по отклонению полученных результатов от ожидаемых.

Систематические ошибки – обуславливаются многими причинами, например, в растворе могут происходить побочные реакции, неправильно откалиброван сосуд, загрязнен реактив и т.д.

Для обнаружения систематических ошибок следует выполнить анализ в других условиях. Эти ошибки можно исключить или внести в них поправку.

Случайные ошибки – возникают при любом измерении, как бы тщательно его не проводили. Здесь нет какой-либо закономерности.

Часто их связывают с внешними факторами: вибрация здания, колебания влажности и температуры воздуха. Устранить эти ошибки нельзя, их можно уменьшить увеличением числа параллельных опытов.

Ошибки в количественном анализе

Ошибка может быть выражена абсолютным или относительным значением.

Абсолютная ошибка (ΔX) – это разность между истинным или наиболее достоверным значением определяемой величины и полученным результатом.

$$\Delta X = X_{\text{ист}} - X_{\text{найд}}$$

Относительная ошибка ($\Delta X_{\text{отн}}$) – отношение абсолютной ошибки к истинному или среднему значению. Чаще всего выражают относительную ошибку в процентах.

$$\Delta X_{\text{отн}} = \frac{\Delta X}{X_{\text{ист}}} \cdot 100\%$$

Равновесия в гетерогенных системах

В химический стакан поместили труднорастворимую соль $A_m B_n$ и добавили дистиллированную воду.



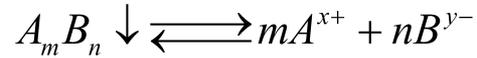
Будем считать, что соль $A_m B_n$ имеет ионную кристаллическую решетку и переходит в раствор в виде сольватированных ионов A^{x+} и B^{y-} . Сталкиваясь в растворе ионы A^{x+} и B^{y-} образуют молекулы $A_m B_n$ и осаждаются на поверхности кристаллов.

Рассматриваем гетерогенную систему, в которой имеется осадок труднорастворимой соли в соприкосновении с насыщенным раствором этой соли.

Таким образом, в системе происходят два взаимно противоположных процесса, что приводит к **динамическому равновесию**, когда в единицу времени в раствор переходит столько же ионов, сколько их осаждается.

Равновесия в гетерогенных системах

Как и любое равновесие данный процесс можно описать константой химического равновесия.



$$a_i = f_i \cdot C_i$$

$$K = \frac{a_{A^{x+}}^m \cdot a_{B^{y-}}^n}{a_{A_m B_n}}$$

Активность осадка $a(A_m B_n)$ равна 1 (для чистого твердого вещества)

$$a_{A^{x+}}^m \cdot a_{B^{y-}}^n = K_S^0$$

При постоянной температуре произведение активностей ионов малорастворимого электролита (в степенях равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам) в насыщенном растворе есть для данного растворителя величина постоянная и называется **термодинамическим произведением растворимости**.

В насыщенных растворах малорастворимых электролитов концентрации ионов малы, поэтому и силы межйонного взаимодействия в них настолько слабые, что ими можно пренебречь, т.е. активности можно заменить концентрациями ионов.

$$\text{ПР} = [A^{x+}]^m \cdot [B^{y-}]^n$$

Значения произведения растворимости для разных веществ различны (справочные данные): $\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 4.8 \cdot 10^{-9}$; $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1.56 \cdot 10^{-10}$

Равновесия в гетерогенных системах

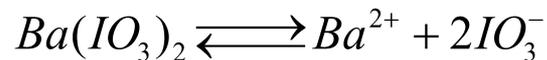
ПР можно вычислить, зная растворимость соединения при данной температуре, и наоборот, зная ПР можно вычислить растворимость данного соединения.

Растворимость (S) [моль/л] – общая концентрация вещества в его насыщенном растворе

$$[A^{x+}] = m \cdot S$$

$$[B^{y-}] = n \cdot S$$

Пример: рассчитать растворимость $Ba(IO_3)_2$ в воде при 25^0C ; ПР $(Ba(IO_3)_2) = 1.5 \cdot 10^{-9}$



$$[Ba^{2+}] = S$$

$$[IO_3^-] = 2S$$

$$ПР = [Ba^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$4S^3 = 1.5 \cdot 10^{-9}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{1.5 \cdot 10^{-9}}{4}} = 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Образование осадков

$[A^{x+}]^m[B^{y-}]^n > \text{ПР}$ – перенасыщенный раствор;

$[A^{x+}]^m[B^{y-}]^n < \text{ПР}$ – ненасыщенный раствор ;

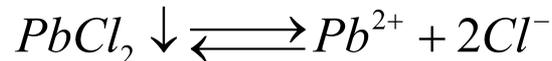
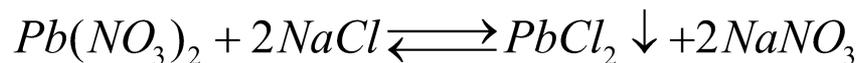
$[A^{x+}]^m[B^{y-}]^n = \text{ПР}$ – насыщенный раствор.

Условия, влияющие на растворимость осадка

1) Влияние концентрации растворов.

Труднорастворимый электролит с достаточно большой величиной ПР нельзя осадить из разбавленных растворов.

Пример: выпадет ли осадок при смешении равных объёмов (10 мл) 0.1М растворов $Pb(NO_3)_2$ и $NaCl$; ПР $(Pb(NO_3)_2) = 2.4 \cdot 10^{-4}$.



в конечном растворе: $[Pb^{2+}] = 0.05$ моль/л, $[Cl^-] = 0.05$ моль/л.

$$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 0.05 \cdot (0.05)^2 = 1.25 \cdot 10^{-4}$$

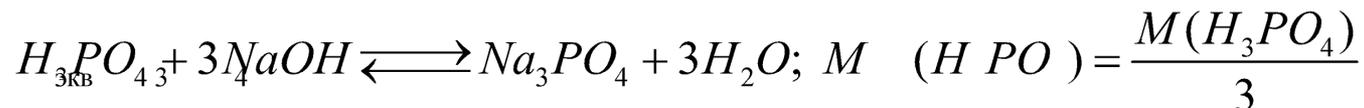
$1.25 \cdot 10^{-4} < \text{ПР}$ ~~осадок~~ не выпадет

Условия, влияющие на растворимость осадка

2) Влияние одноименного иона.

Растворимость труднорастворимых электролитов понижается в присутствии других сильных электролитов, имеющих одноименные ионы.

Пример: вычислить растворимость AgCl в 0.01M растворе KCl; $IP(AgCl) = 1.78 \cdot 10^{-10}$.



$$[Ag^+] = S; [Cl^-] = S$$

$$IP = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = S \cdot S = S^2$$

$$S(AgCl / H_2O) = \sqrt{1.33 \cdot 10^{-10}} = 1.15 \cdot 10^{-5}$$

В присутствии 0.01M раствора KCl:

$$[Ag^+] = S; [Cl^-] = S + 0.01$$

$$IP = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = S \cdot (S + 0.01)$$

$$S(AgCl / KCl) = 1.78 \cdot 10^{-8}$$

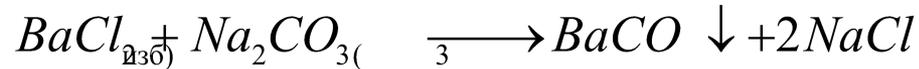
$$\frac{1.33 \cdot 10^{-5}}{1.78 \cdot 10^{-8}} = 746$$

Растворимость соли AgCl уменьшится в 700 раз в 0.01M растворе KCl

Условия, влияющие на растворимость осадка

3) Влияние количества осадителя.

Для более полного осаждения употребляют избыток осадителя.



4) Влияние посторонних электролитов.

Применение большого количества осадителя также недопустимо, т.к. различные сильные электролиты, присутствующие в растворе обычно повышают растворимость осадка, наблюдается **солевой эффект**.

Пример: вычислить растворимость CaSO_4 в 0.01M растворе KNO_3 ; $\text{PP}(\text{CaSO}_4) = 2.37 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{PP}(\text{CaSO}_4) = \sqrt{4.86 \cdot 10^{-5}} = 6.96 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{PP} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Условия, влияющие на растворимость осадка

Вычисление коэффициентов активности является довольно сложной задачей, но для очень разбавленных растворов:

$$\lg f = -0.5 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

где z – заряд иона;

I – ионная сила раствора.

$$I = \frac{1}{2} \cdot (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2)$$

где C_1, C_2, \dots, C_n – молярные концентрации отдельных присутствующих в растворе ионов;

Z_1, Z_2, \dots, Z_n – их заряды.

$$I = \frac{1}{2} \cdot (0.01 \cdot 1^2 + 0.01 \cdot 1^2 + 4.86 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2 + 4.86 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2) = 0,029$$

$$f_{Ca^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0,018$$

$$PP(CaSO_4) = [Ca^{2+}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{SO_4^{2-}} = (S \cdot 0,018)^2$$

$$S(CaSO_4 / KNO_3) = \sqrt{\frac{PP}{f^2}} = \sqrt{\frac{2,37 \cdot 10^{-5}}{0,018^2}} = 1,08 \cdot 10^{-2} \quad /$$

Условия, влияющие на растворимость осадка

5) Влияние кислотности раствора.

Пусть необходимо растворить осадок BaCO_3 :

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$$

Добавив в раствор кислоту, H^+ свяжут CO_3^{2-} в малодиссоциированные молекулы угольной кислоты.



Снизится концентрация ионов CO_3^{2-} , следовательно ионное произведение станет меньше величины $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$.

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] < K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) \text{ осадок растворится}$$

6) Влияние температуры.

С увеличением температуры K_{sp} возрастает, т.е. растворимость осадка увеличивается, поэтому осаждение лучше проводить из охлажденных растворов.

Гравиметрический метод анализа

Гравиметрический метод анализа основан на точном измерении массы определяемого компонента, выделенного либо в элементарном виде, либо в виде соединения определенного состава.

Основной инструмент – весы.

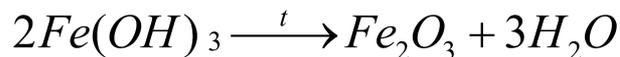
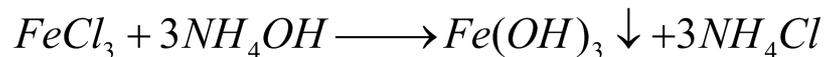
Гравиметрические методы делят на две подгруппы:

I) **метод осаждения** – навеску анализируемого раствора переводят в раствор, после этого определяемый элемент осаждают в виде малорастворимого соединения. Выпавший осадок отделяют фильтрованием, промывают, высушивают и точно взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание элемента в % по массе.

II) **метод отгонки** – определяемый компонент удаляют в виде летучих продуктов, и по убыли в весе судят о содержании элемента.

Осаждаемая форма – соединение, которое образуется при взаимодействии с реагентом – осадителем.

Весовая форма – соединение, которое взвешивают для получения окончательного результата анализа.



$Fe(OH)_3$ – осаждаемая форма;

Fe_2O_3 – весовая форма (гравиметрическая).

Требования к осаждаемой форме

1) Осаждаемая форма должна обладать малой растворимостью.

Практически полное осаждение может быть достигнуто лишь тогда, когда произведение осадка $PP \leq 10^{-8}$.

2) Структура осадка должна быть пригодна для фильтрования.

Для работы удобны крупнокристаллические осадки, они не забивают поры фильтра и хорошо отмываются от посторонних примесей.

Условия получения крупнокристаллического осадка:

а) умеренная скорость осаждения (разбавленный раствор, медленное прибавление осадителя по каплям, нагрев, перемешивание, добавление постороннего электролита, например HCl)

б) созревание осадка (осадок с маточным раствором оставляют на какое-то время)

3) Осаждаемая форма должна легко и полностью превращаться в весовую форму.

Требования к весовой форме

- 1) Весовая форма должна быть химически чистой, без примесей.
- 2) Весовая форма должна быть химически устойчивой (не должна поглощать CO_2 из воздуха, окисляться или восстанавливаться).

Преимущества гравиметрического метода:

- хорошая точность;
- аппаратурная простота.

Недостатки:

- большая продолжительность анализа;
- невозможность определения микроколичеств вещества;
- трудности в подборе осадителя.

Этапы гравиметрического анализа

1) Осаждение соединения, содержащего определяемое вещества (т.е. получение осаждаемой формы)

Осадитель всегда добавляют в некотором избытке, обычно больше на 30-50 %, чем рассчитано по уравнению.

Требования к осадителю:

1) должен быть по возможности летучим, т.е. должен легко улетучиваться при прокаливании;

2) должен быть специфичным, т.е. должен осаждать только определяемый ион в присутствии других ионов.

2) Отделение осадка от раствора.

Осадок отделяют от раствора фильтрованием через бумажный беззольный фильтр, очищенный от большей части минеральных веществ.

Фильтры делят по пористости:

“синяя лента” – для мелкокристаллических осадков;

“белая лента” – для среднекристаллических осадков;

“красная лента” – для крупнокристаллических осадков.

Этапы гравиметрического анализа

3) Промывание осадка для удаления примесей.

Малорастворимые в воде осадки промывают горячей дистиллированной водой. Для уменьшения растворимости осадка к промывной жидкости добавляют осадитель.

4) Высушивание осадка при невысокой температуре для удаления воды.

5) Прокаливание при высокой температуре для превращения осадка в гравиметрическую (весовую) форму.

6) Взвешивание осадка.

Процесс ведут до постоянной массы до тех пор, пока разность между двумя взвешиваниями не будет превышать $2 \cdot 10^{-4}$ г, т.е. $\Delta m \leq 0.0002$ г.

7) Расчет с использованием гравиметрического фактора.

Титриметрический метод анализа

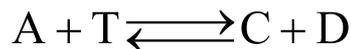
В этом методе измеряют точный объем растворов двух веществ, реагирующих между собой, при этом концентрация одного из растворов должна быть точно известна.

Титрант (стандартный, рабочий раствор) – раствор реактива с точно известной концентрацией.

Титрование – процесс приливания раствора с известной концентрацией к раствору с неизвестной концентрацией.

В точке эквивалентности количество прореагировавших веществ строго эквивалентно.

Закон эквивалентов: в химической реакции с n эквивалентами одного вещества всегда вступает во взаимодействие n эквивалентов второго и образуется по n эквивалентов каждого продукта.



$$n_{\text{ЭКВ}}(A) = n_{\text{ЭКВ}}(T)$$

где $n_{\text{ЭКВ}}(A)$, $n_{\text{ЭКВ}}(T)$ – количество моль эквивалентов анализируемого вещества (A) и титранта (T).

$$C_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot \mathcal{I}(A) = C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot \mathcal{I}(T)$$

где $C_{\text{ЭКВ}}(A)$ и $C_{\text{ЭКВ}}(T)$ – нормальная концентрация анализируемого вещества и титранта, соответственно.

$$C_{\text{ЭКВ}}(A) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot \mathcal{I}(T)}{V(A)}$$

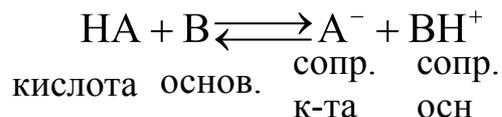
Требования к реакциям, используемым в титриметрии

- 1) реакция должна протекать в соответствии со стехиометрическим уравнением;
- 2) реакция должна протекать быстро;
- 3) должны отсутствовать побочные реакции;
- 4) должна присутствовать возможность фиксации точки эквивалентности.

Классификация титриметрических методов анализа

- 1) по типу реакций, лежащих в основе метода:

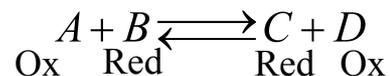
- 1.1) кислотно-основное титрование



Ацидиметрия – титрант кислота;

алкалиметрия – титрант щёлочь.

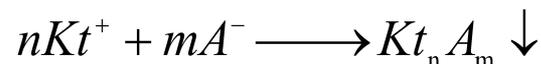
- 1.2) окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия) – окислительно-восстановительные реакции, т.е. реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления.



Классификация титриметрических методов анализа

1.3) комплексометрическое титрование – реакции комплексообразования, т.е. образование малодиссоциирующих прочных комплексных соединений;

1.4) метод осадительного титрования – реакции осаждения:



по типу титранта:

-AgNO₃ – аргентометрия;

-Hg(NO₃)₂ – меркуриметрия;

-BaCl₂ – бариметрия.

2) по технике выполнения:

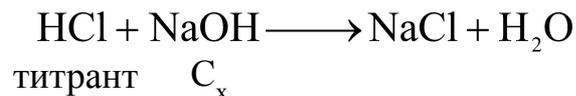
2.1) метод отдельных навесок – берут отдельные, близкие по величине навески исходного вещества и, растворив каждую из них в произвольном количестве воды, титруют полученные растворы.

2.2) метод пипетирования – навеску исходного вещества разбавляют водой в мерной колбе, тщательно перемешивают, пипеткой отбирают отдельные порции раствора (аликвоты) и титруют их.

Способы титрования

1) прямое титрование: титрант добавляют к титруемому веществу.

Например, раствор соляной кислоты с известной концентрацией по каплям приливают к раствору гидроксида натрия.

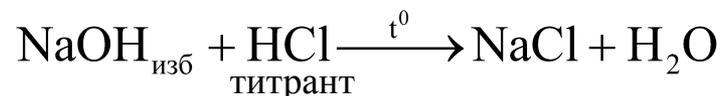
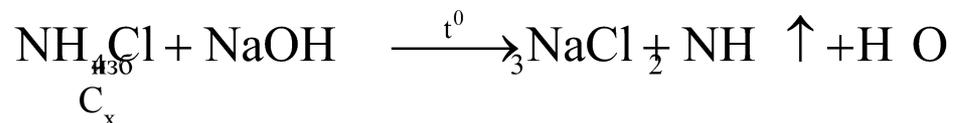


$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH})$$

$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

2) обратное титрование: к исследуемому раствору добавляют в избытке определенный объем третьего вещества с известной концентрацией, реагирующего с исследуемым веществом в эквивалентном количестве. Избыток третьего вещества оттитровывают стандартным раствором (титрантом).

Например, определение солей аммония

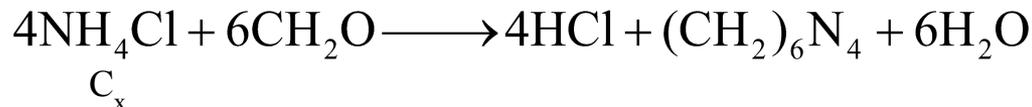


$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) - n_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl})$$

Способы титрования

3) заместительное титрование:

Например, определение солей аммония



HCl титруют стандартным раствором NaOH: $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
титрант

$$n_{\text{экв}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = n_{\text{экв}}(\text{HCl}) = n_{\text{экв}}(\text{NaOH})$$

Приготовление раствора титранта

1) по точной навеске получают первичный стандарт

Приготовить 0.1 М раствор Na_2CO_3

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$$

$$m = C_M \cdot M \cdot V$$

$$m = 0.1 \text{ моль/л} \cdot 106 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л} = 10.6 \text{ г}$$

2) вторичные стандарты: готовят раствор приблизительной концентрации и титруют его раствором с точно известной концентрацией.

3) Фиксаналы – представляют собой заполненную стеклянную ампулу с количеством вещества, необходимым для приготовления 1 л точно 0.1н или 0.01н. раствора, т.е. растворы с точно известной концентрацией вещества.

Буферные растворы

Кислотно-основная буферная система – это система, состоящая из слабой кислоты или основания в присутствии их солей, важным свойством которой является неизменность рН раствора при разбавлении водой и при добавлении кислот и оснований.

Примеры буферных растворов:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ – ацетатный буфер;

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ – аммонийный буфер;

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ – фосфатный буфер;

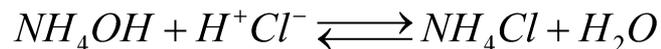
$\text{HCOOH} + \text{HCOONH}_4$ – формиатный буфер;

$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ – карбонатный буфер.

Механизм буферного действия

Свойство буферных растворов сохранять постоянный рН основано на том, что при добавлении ионов водорода или гидроксил-ионов к компонентам буферной системы происходит образование слабодиссоциирующих веществ.

Аммонийный буфер



Буферная сила (емкость)

Буферная сила – это способность буферного раствора сопротивляться внешним воздействиям. Она зависит:

- от природы компонентов буферной системы;
- от концентрации компонентов буферной системы.

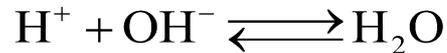
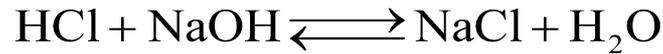
Буферная емкость – это количество эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которые нужно добавить к 1 л раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

Буферная емкость максимальна, если концентрации компонентов равны.

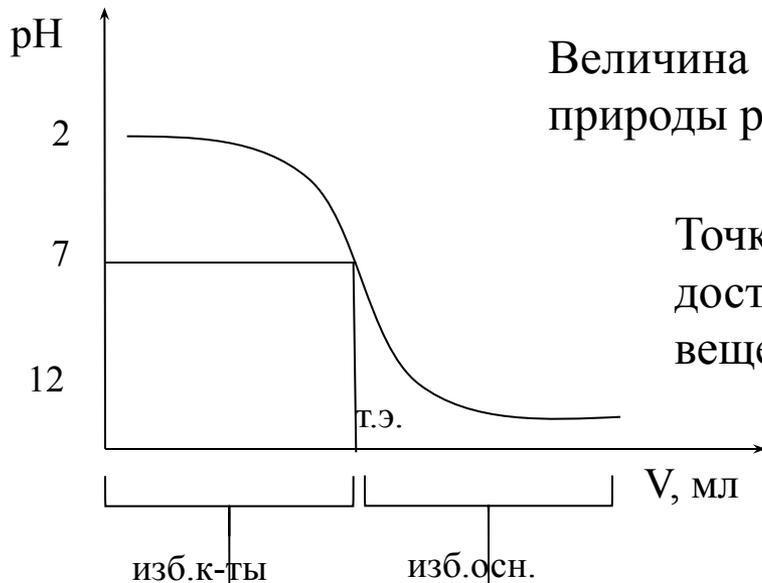
Буферная емкость тем больше, чем больше концентрация компонентов.

Кислотно-основное титрование

Метод кислотно-основного титрования основан на протекании реакции кислотно-основного взаимодействия (реакции нейтрализации)



В ходе титрования при добавлении титранта изменяется рН в титруемом растворе.



Величина рН в точке эквивалентности зависит от природы реагирующих веществ и их концентрации.

Точка эквивалентности – момент титрования, когда достигнуто эквивалентное соотношение реагирующих веществ.

$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl})V(\text{HCl}) = C_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH})V(\text{NaOH})$$

Кислотно-основные индикаторы

Кислотно-основные индикаторы – это органические соединения, которые изменяют свою окраску в зависимости от рН раствора.

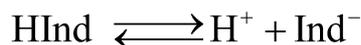
Требования к индикаторам:

- 1) Окраска индикатора должна быть интенсивной;
- 2) Изменение цвета индикатора должно происходить резко, в небольшом интервале значений рН;
- 3) Переход окраски должен быть контрастным;
- 4) Изменение окраски должно быть обратимым процессом;
- 5) Количество щелочи или кислоты для изменения окраски должно быть мало.

Ионная теория индикаторов

Ионная теория индикаторов (Оствальд, 1891 г) – основана на теории электролитической диссоциации, где кислотно-основные индикаторы рассматривают как слабые органические кислоты или основания, у которых цвет недиссоциированных молекул и ионов имеют различную окраску.

Лакмус – азолитминовая кислота
двухцветный индикатор.



(кисл. красн.) (щел. синяя)

Фенолфталеин – одноцветный
индикатор.



(кисл. б/цв.) (щел. роз.)

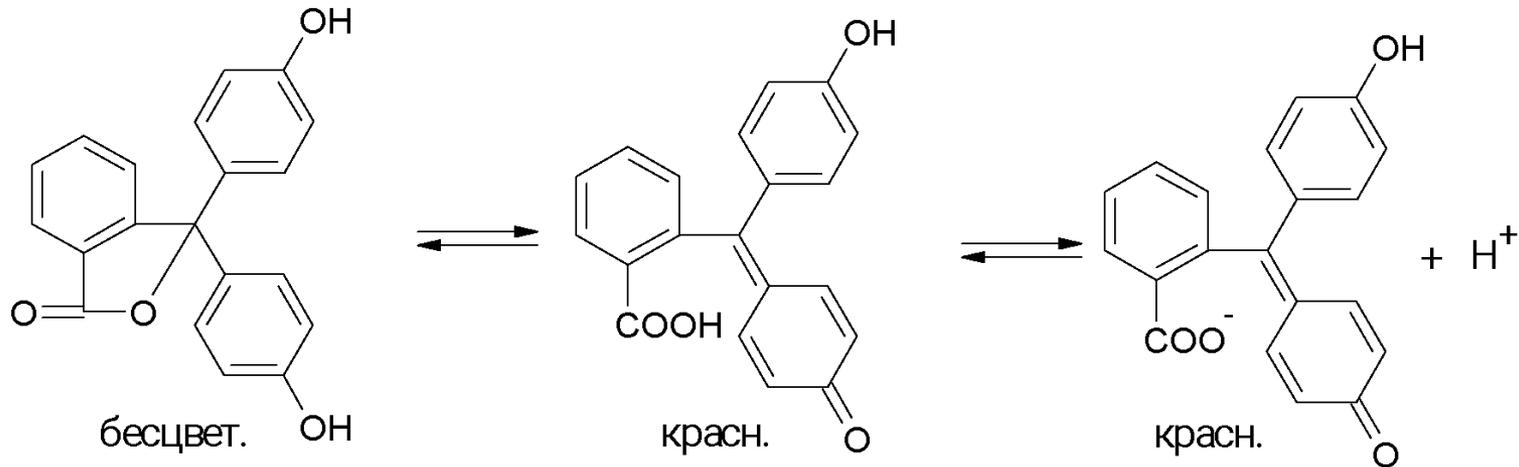
Хромофорная теория индикаторов

Окраску органическим соединениям придают ненасыщенные группы, называемые хромофорами:

$-\text{NO}_2$; $-\text{N}=\text{N}-$; $-\text{CH}=\text{CH}-$; $-\text{C}=\text{O}$; хиноидная группа

Интенсивность окраски повышается при наличии электроно-донорных групп – аукохромов: $-\text{OH}$; $-\text{SH}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{NR}_2$

Фенолфталеин представляет собой кислоту, одно из трех бензольных ядер которой претерпевает хиноидную перегруппировку.



Интервал перехода окраски индикатора

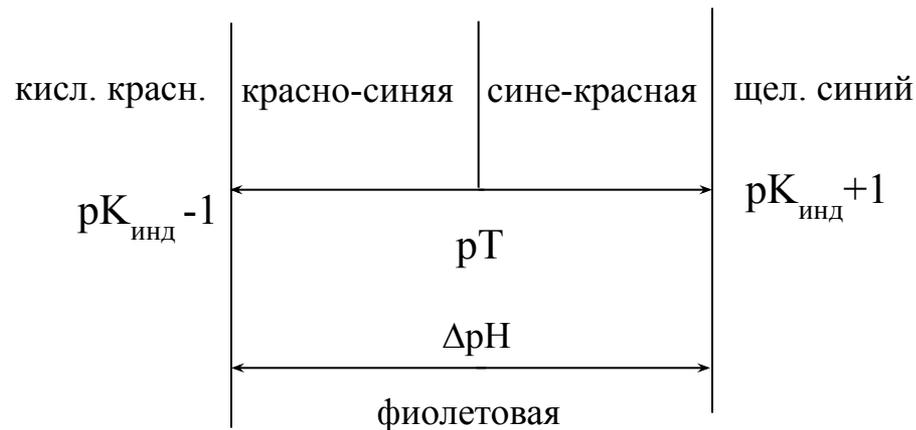
Интервал перехода окраски индикатора (ΔpH) – это область значений pH раствора, в пределах которой данный индикатор меняет свою окраску.

$$\Delta pH \approx pK_{\text{инд}} \pm 1$$

где $K_{\text{инд}}$ – константа ионизации индикатора.

Значение pH , при котором заканчивают титрование в присутствии данного индикатора, называется показателем титрования (pT).

Например, лакмус:

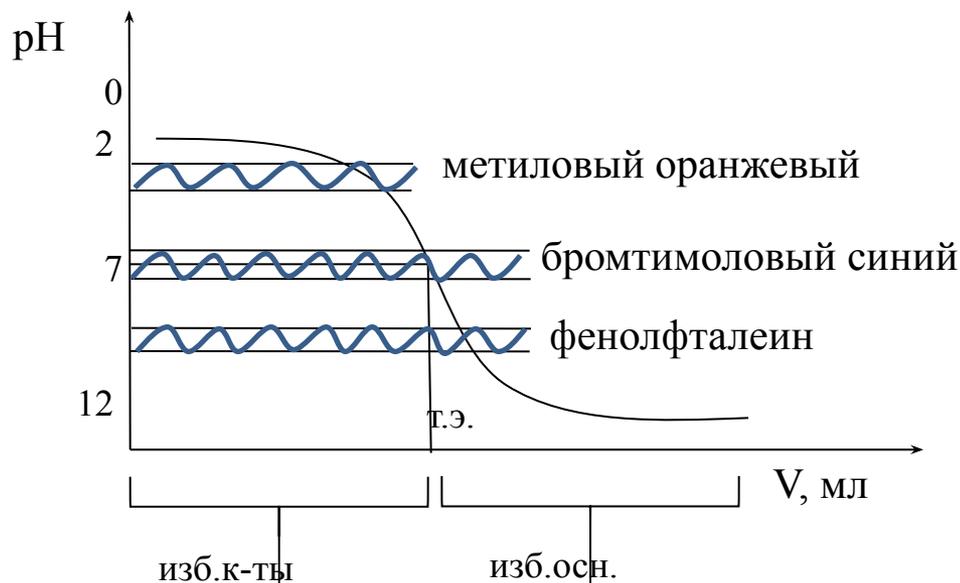
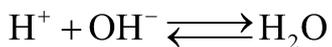
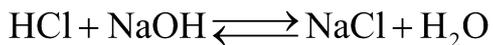


Чем меньше интервал перехода окраски, тем ценнее индикатор.

Интервалы перехода окраски кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Характер индикатора	Окраска		ΔpH	pT
		кисл. формы	щел. формы		
Метиловый оранжевый	основание	розовая	желтая	3.0-4.4	4.0
Фенолфталеин	кислота	бесцветн.	красная	8.2-10.0	9.0
Лакмус	кислота	красная	синяя	5.0-8.0	7.0
Бромтимоловый синий		синий	желтый	6.0-7.6	

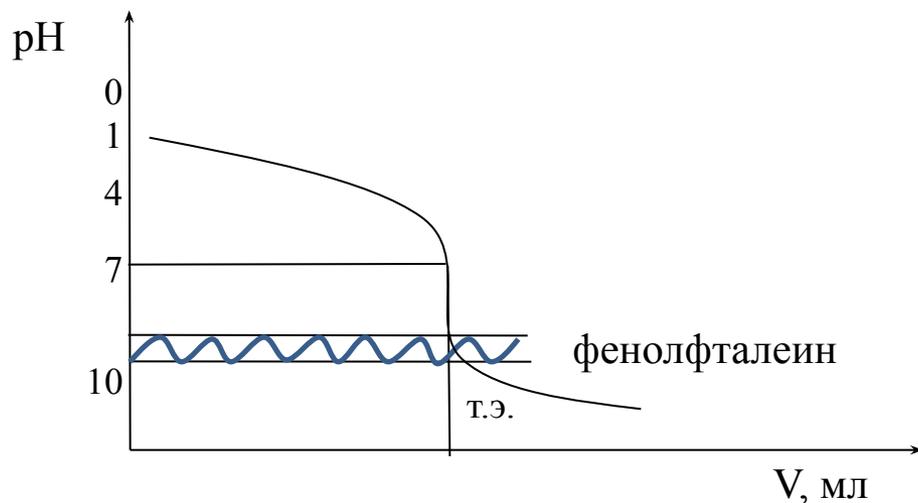
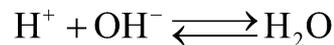
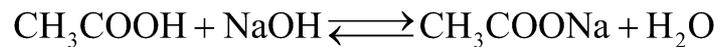
1) Титрование сильной кислоты сильным основанием



Кривая титрования симметрична к линии нейтральности.

Скачок титрования зависит от температуры и концентрации реагирующих веществ.

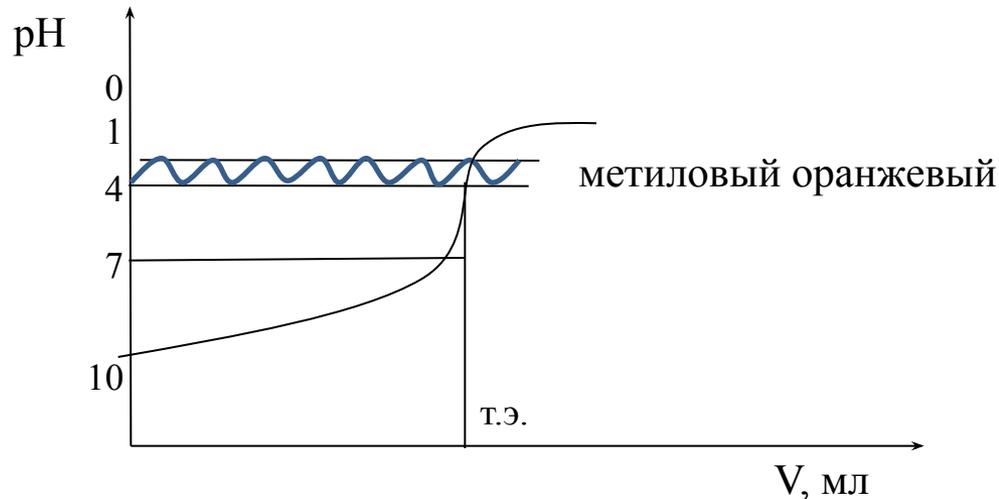
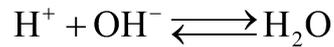
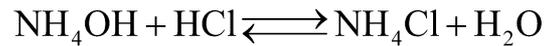
2) Титрование слабой кислоты сильным основанием



Точка эквивалентности находится в щелочной области, кривая несимметрична по отношению к линии нейтральности.

Величина скачка титрования зависит от концентрации реагирующих веществ и температуры, а также от константы диссоциации слабой кислоты.

3) Титрование слабого основания сильной кислотой



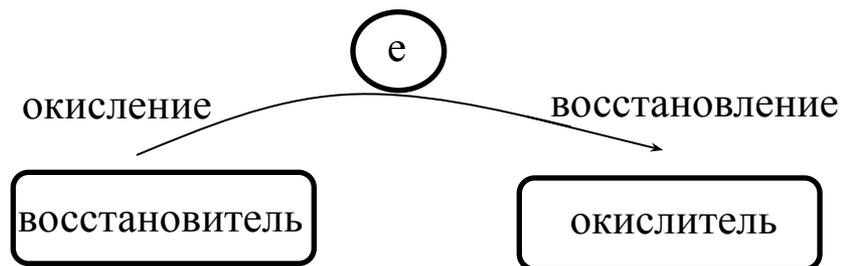
Точка эквивалентности находится в кислой области, кривая несимметрична по отношению к линии нейтральности.

Величина скачка титрования зависит от концентрации реагирующих веществ и температуры, а также от константы диссоциации слабого основания.

4) Титрование слабой кислоты слабым основанием не проводят.

Окислительно-восстановительные реакции

Реакции окисления/восстановления - это реакции, в которых происходит переход электронов от одних молекул (ионов) к другим, что сопровождается изменением их степени окисления.



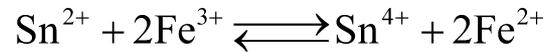
Окислители – это вещества, способные восстанавливаться, они приобретают электроны, понижая свою степень окисления. Например, соединения содержащие элементы 4, 5, 6, 7 групп периодической системы: PbO_2 ; HNO_3 ; H_2CrO_4 ; HMnO_4 ; O_2 ; NaI и др.

Восстановители – это вещества, которые окисляются, т.е. теряют электроны, повышая свою степень окисления. Например, металлы главных подгрупп: K ; Na ; Ca ; Ba ; соединения, содержащие элемент в его низшей степени окисления: H_2S , H_2 ; FeCl_2 и др.

Соединения элементов с переменной валентностью, могут быть как окислителями, так и восстановителями, например: H_2SO_3 ; K_2MnO_4 ; HNO_2 и др.

Окислительно-восстановительные реакции

В любой окислительно-восстановительной реакции окислитель и восстановитель взаимодействуют друг с другом с образованием нового (сопряженного) восстановителя и окислителя.



Воспр. Ож сопр. Red

Полуреакция Fe³⁺/Fe²⁺ | Окисления

Полуреакция Sn²⁺/Sn⁴⁺ | Восстановления

Для того чтобы реакция протекала слева направо, необходимо, чтобы восстановитель (окислитель) был более сильным восстановителем (окислителем), чем его сопряженная форма.

Величина окислительно-восстановительного потенциала необходима для определения направления окислительно-восстановительной реакции.

Например, стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.77 \text{ В};$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = +0.15 \text{ В};$$

$$E_{\text{2H}^+/\text{H}_2} = +0.00 \text{ В} - \text{стандартный водородный потенциал.}$$

Окислительно-восстановительные реакции

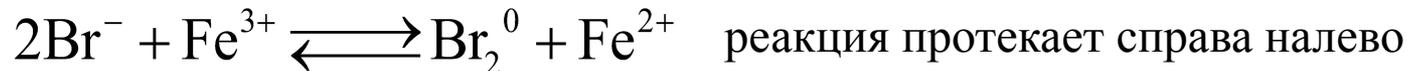
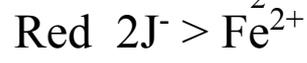
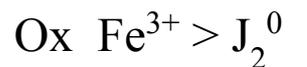
Чем больше потенциал данной пары, тем более сильным окислителем является соответствующая окисленная форма.

Чем меньше потенциал данной пары, тем более сильным восстановителем является соответствующая восстановленная форма.



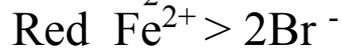
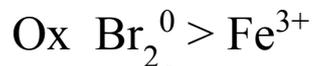
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.771\text{В};$$

$$E_{\text{J}_2/\text{J}^-} = +0.536\text{В};$$



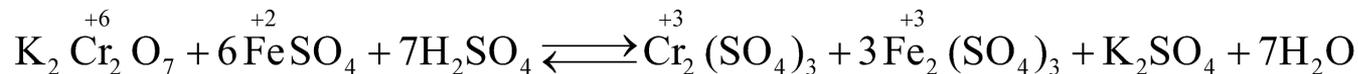
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.771\text{В};$$

$$E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1.087\text{В};$$



Подбор коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях

1) Метод электронного баланса

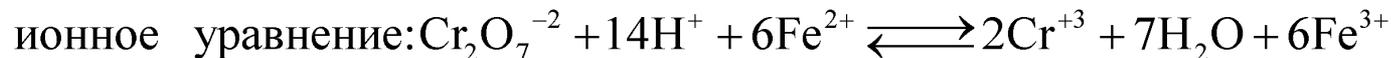
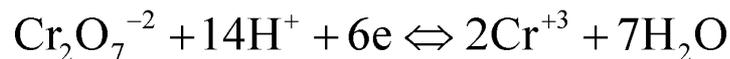


Получается $(\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}) | 1$ (

Берется $\Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} | 3$ (

Метод электронного баланса не показывает реальных изменений, происходящих с ионами, т.к. в растворе не существует иона Cr^{+6} , а существует дихромат ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$. Кроме того, в методе электронного баланса не отражается роль среды.

2) Ионно-электронный метод



Ионно-электронный метод выражает суть процесса перехода электронов, показывает изменения реально существующих ионов, отражает роль среды.

При составлении ионно-электронных уравнений в виде молекул записывают малорастворимые, плохо диссоциирующие и газообразные вещества.

Классификация методов окислительно-восстановительного титрования

В зависимости от используемых рабочих растворов различают:

- 1) Перманганатометрия (титрант KMnO_4);
- 2) Иодометрия (титранты растворы J_2 или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);
- 3) Хроматометрия (титрант $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$);
- 4) Броматометрия (титрант KBrO_3).

Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикаторы, применяемые при титровании по методу окисления-восстановления называют окислительно-восстановительными индикаторами. Это вещества, способные обратимо окисляться или восстанавливаться, причем их окисленная и восстановленная формы имеют различную окраску.



Приготовление раствора KMnO_4

Раствор KMnO_4 по точной навеске приготовить нельзя. Поэтому раствор KMnO_4 относится к вторичным стандартным растворам.

Первоначально готовят раствор KMnO_4 с приблизительной концентрацией. Навеску берут обычно несколько больше расчетной величины, т.к. KMnO_4 является сильным окислителем и изменяет свою концентрацию в присутствии различных восстановителей.

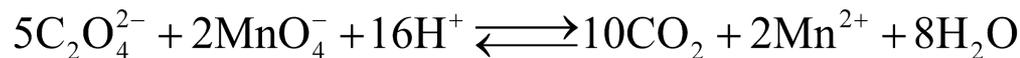
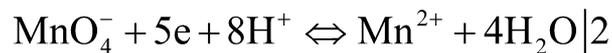
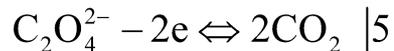
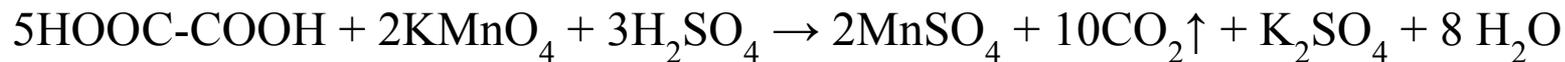
Приготовленный раствор выдерживают 7-10 дней в темном месте для того, чтобы прошли все окислительно-восстановительные процессы.

Иногда для быстрого приготовления раствор кипятят ~1 час, затем фильтруют (через воронку Шотта).

Стандартизируют раствор KMnO_4 по щавелевой кислоте или оксалату аммония.

Растворы KMnO_4 хранят в бутылках из темного стекла.

Стандартизация раствора KMnO_4 по щавелевой кислоте



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2; \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$$

Эта реакция автокаталитическая, для ее начала необходимо присутствие в растворе следов Mn^{2+} .

При комнатной температуре эта реакция протекает медленно. Нагревать щавелевую кислоту выше $70\text{-}80^\circ\text{C}$ нельзя, так как при этом часть кислоты окисляется кислородом воздуха.

Преимущества перманганатометрического метода

- 1) Исходные стандартные растворы KMnO_4 окрашены в малиновый цвет, поэтому можно не прибегать к использованию индикатора;
- 2) Титрование KMnO_4 возможно осуществлять в кислой или в щелочной средах;
- 3) KMnO_4 отличается высоким окислительно-восстановительным потенциалом ($E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-} = +1.52\text{В}$);
- 4) KMnO_4 применяют для определения веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами.

Недостатки перманганатометрического метода

- 1) KMnO_4 трудно получить в химически чистом состоянии;
- 2) Стандартные растворы KMnO_4 не устойчивы, со временем изменяют свой титр;
- 3) Некоторые реакции с KMnO_4 протекают при комнатной температуре очень медленно.

Йодометрия

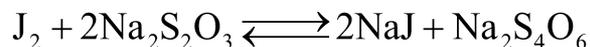
Метод основан на окислительно-восстановительных процессах, связанных с восстановлением J_2 до иодид-ионов $2J^-$ или окислением их до J_2 .



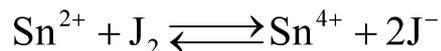
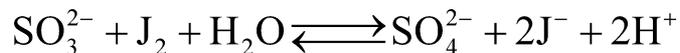
Свободный йод является слабым окислителем, а J^- - ионы – более сильным восстановителем.

В качестве стандартного раствора (титранта) используется тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$.

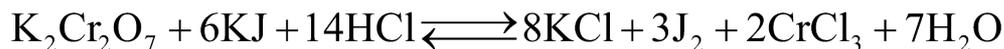
В основе метода лежит реакция:



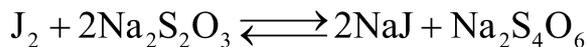
а) количественное определение восстановителей – прямое титрование восстановителя раствором йода:



б) количественное определение окислителей – метод замещения: к определяемому окислителю прибавляют избыток раствора КJ. В раствор выделяется свободный йод в количестве, эквивалентном количеству окислителя.



Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$



Индикатор - крахмал

При титровании йодом применяют специфический индикатор – раствор крахмала. Амилоза, входящая в состав крахмала, образует с йодом адсорбционное окрашивание синего цвета.

При титровании тиосульфатом натрия, крахмал следует приливать перед концом титрования, когда желтая окраска йода начинает ослабевать, иначе большое количество йода будет адсорбировано крахмалом и реакция йода с тиосульфатом натрия замедлится.

Установка титра стандартного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

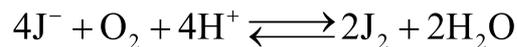
В качестве установочного вещества для установки титра раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ применяют раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который является сильным окислителем ($E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1.36 \text{ В}$).

Преимущества иодометрического метода

- 1) Иодометрический метод применим для определения многих соединений, не реагирующих непосредственно с йодом или с иодидами;
- 2) Иодометрический метод отличается большой точностью, превосходящей точность других окислительно-восстановительных методов;
- 3) Растворы йода окрашены, можно не прибегать к использованию индикатора;
- 4) Йод хорошо растворим в органических растворителях.

Недостатки иодометрического метода

- 1) Потери вследствие летучести J_2 ;
- 2) Окисление J^- - ионов кислородом воздуха:



- 3) Наличие свободных ионов гидроксила;
- 4) Адсорбция элементарного йода;
- 5) Изменение титров стандартных растворов йода и тиосульфата в процессе их хранения и использования.

Осадительное титрование

Осадительное титрование – группа титриметрических методов анализа, основанных на реакциях образования малорастворимых соединений, выделяющихся в виде осадка.

Для того, чтобы реакция могла быть использована в осадительном титровании:

- 1) реакция должна протекать количественно и быстро при нормальных условиях ($PR \leq 10^{-8} \div 10^{-10}$);
- 2) реакция не должна сопровождаться образованием перенасыщенных растворов;
- 3) образующийся осадок должен иметь постоянный состав и не должен загрязняться в процессе осаждения;
- 4) должен существовать способ обнаружения конечной точки титрования.

Аргентометрическое титрование

Аргентометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на образовании малорастворимых соединений серебра.

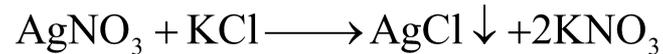
Основным титрантом в аргентометрии является нитрат серебра $AgNO_3$. Аргентометрия используется для определения галогенидов, тиоцианатов, цианидов и других анионов.

Величина скачка титрования в аргентометрии зависит от исходной концентрации титруемого аниона, титранта и растворимости образующегося осадка.

Факторы, способствующие увеличению растворимости (нагревание, увеличение ионной силы), приводят к уменьшению величины скачка титрования.

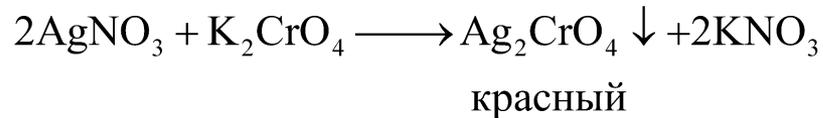
Метод Мора

Метод Мора используется для определения хлорид- или бромид-ионов в нейтральных или слабощелочных растворах.



В качестве индикатора для обнаружения конечной точки титрования используется хромат калия K_2CrO_4 – осадительный индикатор.

Осадительный индикаторы – вещества, выделяющиеся из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в точке эквивалентности или вблизи неё.



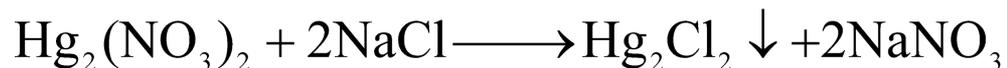
Метод Мора не используется для определения иодид- и тиоцианат ионов. Осадки AgI и AgSCN адсорбируют большое количество хромат-ионов, поэтому четкое обнаружение конечной точки титрования становится невозможным. При использовании метода Мора в растворе не должны присутствовать катионы (например Ba^{2+}), образующие малорастворимые окрашенные хроматы.

Меркурометрическое титрование

Меркурометрическое титрование – титриметрический метод анализа, основанный на образовании малорастворимых соединений ртути (I).

В качестве титранта используют $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, стандартный раствор этого вещества является вторичным.

Меркурометрическое титрование используется для определения хлорид- и бромид-ионов.



В качестве индикаторов в меркурометрии используют дифенилкарбазон (адсорбционный индикатор) и тиоционатные комплексы железа (III).

Недостатки реакций осаждения для использования в титриметрии

- 1) обратимость процесса осаждения;
- 2) незначительная скорость многих реакций осаждения;
- 3) трудности в определении точки эквивалентности.

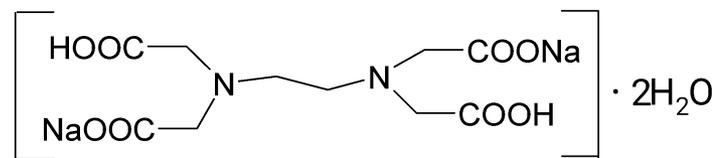
Комплексонометрическое титрование

Для количественных определений различных катионов металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и т.д.) применяют комплексонометрическое титрование.

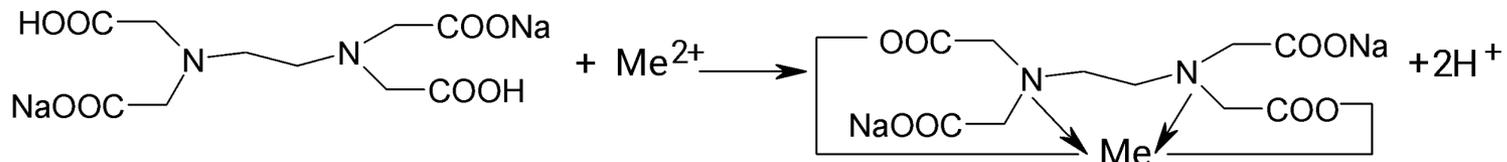
Комплексонометрическое титрование – титриметрический метод анализа, основанный на образовании хелатов при взаимодействии катионов металла с комплексонами.

Комплексоны – органические соединения, в молекулах которых содержится большое число основных донорных центров и кислотных функциональных групп, расположенных так, что при их взаимодействии с катионами металлов образуются высокоустойчивые внутрикомплексные соединения, содержащие не менее двух циклов.

Наиболее часто применяют комплексон III (трилон Б) – натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.



Трилон Б образует с катионами двух- и трехвалентных металлов растворимые в воде внутрикомплексные соединения. При этом металл замещает атомы водорода карбоксильных групп --COOH и связывается координационной связью с атомами азота.

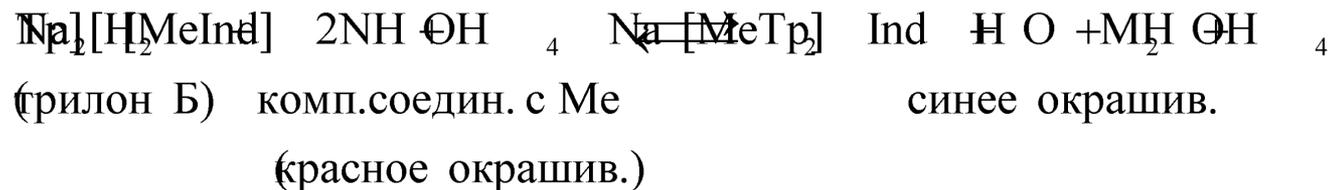


Комплексонометрическое титрование

Комплексы обладают различной прочностью и образуются при определенных значениях рН для каждого катиона.

Для определения т.э. при титровании трилоном Б применяют металл-индикаторы – окрашенные органические соединения, образующие с ионами металлов комплексные соединения, имеющие окраску, отличающуюся от окраски самого индикатора.

Например, эриохром синий, раствор которого имеет синий цвет при рН=8.0-10.0 и дает красное окрашивание с некоторыми катионами (Zn^{2+} , Mg^{2+}).



Комплекс металла с индикатором разрушается и образуется более прочный комплекс металла с трилоном Б, а освободившийся индикатор окрашивает раствор в синий цвет.

Перечень основной литературы по дисциплине :

1. Основы аналитической химии: в 2-х т. / ред. Ю. А. Золотов. – 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Академия, 2010. - 384 с.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: в 2-х т. / ред. А. А. Ищенко. - М.: Академия, 2010. - 352 с.
3. Современные методы аналитической химии: переводное издание / М. Отто; ред. пер. с нем. А. В. Гармаш. - 2-е изд., испр. - М. : Техносфера, 2006. - 543 с.

Перечень дополнительной литературы :

1. Аналитическая химия (аналитика) : в 2-х кн. : учебник для вузов / Ю. Я. Харитонов. - 4-е изд., стер. - М. : Высшая школа, 2008. Кн. 1 : Общие теоретические основы. Качественный анализ. - 615 с. Кн. 2 : Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. - 559 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] : справочник / ред. : А. А. Равдель, А. М. Пономарева. - 10-е изд., испр. и доп. - СПб. :, 2003. - 238 с.

Перечень методических разработок по дисциплине для студентов данного направления подготовки:

1. Качественный анализ катионов I, II и III групп: методические указания к лабораторным работам по аналитической химии для студентов дневного обучения факультета прикладной химии и экологии и факультета текстиля и одежды. / сост.: Е.Н. Голованов, Е.Л. Лысенко – СПб.: СПГУТД, 2010. - 0.9 п.л. URL: http://publish.sutd.ru/tp_ext_inf_publish.php?id=704
2. Титриметрический анализ по методу нейтрализации: методические указания к лабораторным работам по аналитической химии для студентов дневного обучения факультета прикладной химии и экологии и факультета текстиля и одежды / сост.: Е.Н. Голованов, Е.Л. Лысенко - СПб.: СПГУТД. 2010. - 0.5п.л. URL: http://publish.sutd.ru/tp_ext_inf_publish.php?id=705
3. Ионообменная хроматография: методические указания в интерактивном виде для студентов очной, очно-заочной и заочной форм обучения по направлениям подготовки: 18.03.01 – химическая технология, 18.03.02 – энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, 20.03.01 – техносферная безопасность, 38.03.07 – товароведение. / сост.: С.С. Лысова, Т.А. Старикова, Л.И. Холохонова, Ю. Э. Зевацкий. СПб.: СПГУТД, 2016. – 1.3п.л. URL: http://publish.sutd.ru/tp_ext_inf_publish.php?id=3162