

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И ИННОВАЦИЙ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им.И.КАРИМОВА

Учебно-методический комплекс
по курсу

«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ»



Составил:

Рахматуллаев Файзулла Нигматуллаевич

Ташкент-2024г.

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И ИННОВАЦИЙ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им.И.КАРИМОВА**



**Учебно-методический комплекс
по курсу**

**«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ»**

Область знания: 700 000 – Инженерная, обработки и
строительная промышленность
Область образования: 710000 – Инженерное дело
Направление образования: 60710400 «Экология и охрана
окружающей среды»(в промышленности)

Ташкент-2024 г.

Учебно-методический комплекс обсужден на заседании кафедры «Аналитическая химия и физико-химический анализ» (*Протокол № 1 от «25» август 2024 г.*) и предоставлен на рассмотрение научно-методическому совету факультета Инженерные технологии.

Составил:

Рахматуллаев Ф.Н. - доц. кафедры «Экология и ООС» ТашГТУ

Рецензенты

Исанова Р.Р. - доц. кафедры «Экология и ООС» ТашГТУ

Аюбова И.Х.- доц. кафедры «Экология и ООС» ТашГТУ

Учебно-методический комплекс обсужден и утвержден на научно-методическом совете университета

. Лекция № 1

Введение. Предмет и задачи аналитической химии и ФХА, ее значение.

Методы анализа, преимущества и недостатки метода анализа.

Аналитические реакции, реагенты, способы и условия проведения аналитических реакций. Чувствительность и избирательность аналитических реакций.

1. Введение. Предмет и задачи аналитической химии и ФХА, ее значение.
2. Методы анализа, преимущества и недостатки метода анализа.
3. Аналитические реакции, реагенты, способы и условия проведения аналитических реакций.
4. Чувствительность и избирательность аналитических реакций.

Ключевые слова: чувствительность, избирательность, анализ, элементный, молекулярный, фазовый, изотопный

Аналитическая химия и ФХА- наука о методах определения химического состава веществ, из которых состоят объекты природы и деятельности человека. Химический состав веществ определяют с помощью химического анализа. Провести химический анализ означает определить качественный и количественный состав анализируемого объекта. Под химическим составом понимают состав элементный, молекулярный, фазовый, изотопный. Наиболее важным и самым распространенным видом анализа является элементный анализ.

Целью предмета является определение на какие элементы и в каком количестве входят в состав анализируемого объекта. Часто необходимо знать не только содержание того или иного элемента (иона), но и формы его нахождения в исследуемом веществе. Эту задачу решает *фазовый анализ*. Например, при анализе породы или минерала устанавливают, в какой форме данный элемент присутствует в них - в виде оксида, сульфида, сульфата и т. п. При анализе руды важно иметь сведения не только о содержании в ней серы, но и о степени ее окисления в образце, поэтому определяют свободную (S^0), сульфидную (S^{2-}), пиритную ($[S_2]^{2-}$), сульфатную (SO_4^{2-}) серу. Иногда требуется определить состав отдельных включений, микрофаз. Так, металлургу важно оценить пространственное расположение включений хрома или марганца в образце стали, геохимику необходимы сведения о составе мельчайших вкраплений в породе, электронщика интересует послойный анализ полупроводниковых пленок. Это примеры *локального анализа*. Для определения состава органических веществ широко используют *молекулярный анализ*, с помощью которого определяют, какие соединения присутствуют в анализируемом объекте. Молекулярный анализ проводят при исследовании нефтепродуктов на содержание в них различных углеводородов, при анализе биологически активных веществ (белков) на содержание аминокислот, при обнаружении органических примесей в природных и сточных водах. Молекулярным анализом является по существу

и анализ газовых смесей, например определение в воздухе основных компонентов и примесей (озона, оксидов углерода, азота, серы). Для определения химического состава органических соединений использую *функционально-групповой анализ*, задача которого - определение функциональных групп анализируемого; вещества (например, карбоксильной -COOH, гидроксильной - OH, аминной - NH₂ др.). В ряде случаев проводят *изотопный анализ*-анализ содержания определенных изотопов. Например, определяют содержание дистиллированной воды в обычной воде, «тяжелого» кислорода (изотопа ¹⁶O) в смеси с наиболее распространенным изотопом ¹⁶O. Этот вид анализа применяют при исследовании трансурановых элементов. Все эти и другие виды анализа проводят с помощью различных методов. В практической деятельности аналитику все чаще приходится сталкиваться с новыми, сложными, еще не исследованными объектами анализа, что ставит перед ним новые задачи (анализ без разрушения образца, анализ на расстоянии и т. д.).

Аналитическая химия и ФХА и химический анализ существуют и развиваются в тесном единстве и взаимодействии теории и практики. **Предметом аналитической химии и ФХА**, как науки является теория и практика химического анализа. Она разрабатывает теоретические основы методов, определяет границы их применимости, их метрологические и другие характеристики, предлагает способы анализа различных объектов.

Все вещества и материалы характеризуются химическим составом и структурой. Различают качественный и количественный состав вещества.

Качественный состав дает сведения о присутствии элементов, функциональных групп и других частей в веществах, а также индивидуальных соединений в различных материалах.

Количественным составом называют количество отдельных частей в материалах или в веществах количество может выражаться в виде доли (% , моль\дм³ и т. д.) Содержание части в веществах или материале, либо в виде количества атомов, функциональных групп в молекуле веществ.

Структура описывает пространственные расположения составных частей вещества.

Химические термины:

Функциональной группой называется часть вещества, включающую несколько атомов элементов и обладающую химическими свойствами, например: сложные ионы SO₄²⁻, NO₃⁻,

PO₄³⁻, группировки: -PO₃⁻, -COOH, -OH.

Вещества: индивидуальные соединения, существующие в свободном состоянии и имеющие определенный химический состав. Вещества могут быть простыми – состоять из атомов одного элемента (например, кислород) и сложными – включать атомы нескольких элементов (CO_2 - углерода и кислорода).

Материалами называются природные или искусственные смеси нескольких веществ технического или другого назначения. Материалами является древесина, уголь, цемент, сложные лекарства и другие.

Химический анализ. Определение состава вещества и материала проводят с помощью химического анализа, в задачи которого входит: отбор проб вещества и материалов на анализ, подготовка проб веществ и материалов для анализа. Подготовка проб к проведению анализа (включая разделенных смесей) проведение анализа, расчет результатов и определение соответствия полученных результатов требованиям нормативных документов.

Наука Аналитическая химия и ФХА разрабатывает теорию, общие методы и частные методики химического анализа, необходимые для оценки качества продукции

История развития предмета и вклад русских ученых в развитие.

Аналитическая химия и ФХА- составная часть химии, и поэтому история ее развития неотделима от истории самой химии. Возникновение и развитие отдельных методов анализа было связано с необходимостью распознавания материалов, которые использовались в первых химических производствах (керамике, металлургии, получении лекарственных препаратов, парфюмерии). Анализ зародился в виде «пробирного искусства» и был тесно связан с производственной деятельностью человека и товарообращением. По существу, анализ представлял собой уменьшенную копию производства. Целью анализа была проверка возможности получения нужного продукта из небольших количеств сырья при определенных условиях. Для раннего периода развития аналитической химии характерно составление разрозненных практических указаний к проведению отдельных приемов анализа. Первым успехом аналитической химии можно считать то, что научились выделять и различать отдельные металлы (золото, серебро, медь, железо, олово), кислоты и щелочи. В алхимический период развития химии зародились и чисто химические методы анализа в XIII веке было установлено, что «крепкая водка» (азотная кислота) растворяет серебро и не растворяет золото, а «царская водка» (смесь азотной и соляной кислот) растворяет и золото.

Основателем аналитической химии как науки считают Р. Бойля (1627-1691). Он первый (1661 г.) ввел понятие о химическом элементе как неразложимой далее составной части вещества, из которой образуются

химические соединения и смеси. Разложение веществ на элементы Бойль назвал анализом. Он разработал основы «мокрого» метода, заложив начала качественного анализа; ввел термин «химический анализ» для обозначения химических реакций, используемых для идентификации различных веществ; привел в систему известные до него качественные реакции и предложил ряд новых; впервые применил лакмус и другие природные красители в качестве индикаторов. Первые научные труды в разработке теории и практики химического анализа в России связаны с именем М. В. Ломоносова (1711-1765). Он внес большой вклад в становление атомно-молекулярной теории, именно ему принадлежит первое определение элементарных частиц-корпускул. Сформулировав в 1748 году закон сохранения материи. Один из основателей Русского химического общества Н. А. Меншуткин (1842-1907)-автор учебного руководства по качественному и количественному анализу «Аналитическая химия», которое было издано в России в 1871 году. В учебнике курс аналитической химии был представлен как система знаний, опирающихся на важнейшие достижения теоретической химии. Учебник выдержал 16 изданий и был переведен на многие иностранные языки.

В XX веке появляются новые методы химического анализа. Многие из них основаны на измерении различных физических величин и поэтому получили название физико-химических. Так, использование электрохимических явлений привело к появлению различных электрохимических методов анализа. Работы Нернста (1864-1941), создавшего теорию гальванического элемента, способствовали появлению потенциометрического метода анализа. Одним из методов ионометрии является рН-метрия, в развитие теории и практики которой большой вклад внесли ленинградские химик Б. П. Никольский и М. М. Шульц. Чешский химик Я. Гейровский (1890-1967) разработал в 1925 году полярографический анализ, большой вклад в развитие которого внесли советские ученые А. Н. Фрумкин и И. П. Алимарин. Развиваются и другие электрохимические методы: кулонометрия и кондуктометрия. В настоящее время широко распространены спектральные методы анализа, начало которым положили работы Б. Бунзена (1811-1904) и Кирхгофа (1804 - 1887). Применение получили спектрофотометрические методы анализа: атомно-абсорбционная спектроскопия, разработанная австралийским ученым А. Уолшем в 1955 году, эмиссионный спектральный анализ, рентгеноспектральный микроанализ. Успешно используется люминесцентный анализ, развитию которого способствовали работы С. И. Вавилова и его школы.

Связь аналитической химии с другими дисциплинами.

Аналитическая химия и ФХА занимает особое место в системе естественных наук. Связь ее с другими науками чрезвычайно разнообразна. Являясь частью химии, Аналитическая химия и ФХА способствовала открытию многих законов природы: закона ее хранения массы веществ, закона постоянства состава, закона эквивалентов, закона действующих масс, периодического закона и др. В свою очередь, основные законы химии

Объектами химического анализа является практически все, что нас окружает. Тем не менее можно выделить важнейшие из них.

Минеральное сырье. Огромное богатство недр нашей земли требует внимательного и бережного к ним отношения. Различные геологические исследования, добывающая промышленность, потребляющая полезные ископаемые, немыслимы без химического анализа. Необходимо анализировать горные породы, различные минералы, руды, строительные материалы, природные запасы солей и др. Эти задачи возникают в связи с необходимостью комплексного использования сырья и оценкой значимости его месторождений.

Металлы и сплавы. Металлургическая промышленность, машиностроение не могут обойтись без химического анализа металлов и сплавов. Необходимо определять содержание в них примесей, легирующих добавок, газов. Появление новых марок сталей и сплавов, повышение требований к чистоте металлов ставят новые задачи перед аналитической химией.

Особо чистые вещества. Современная промышленность нуждается в материалах высокой степени чистоты, содержащих минимальное количество примесей; Эти материалы очень дороги. Особо чистые вещества нужны атомной энергетике: ей необходимы высокой степени чистоты уран, цирконий, ниобий, графит; электронной технике необходимы такие | особо чистые вещества, как германий, кремний, арсенид галлия и другие полупроводники.

Природные объекты. В настоящее время экологические проблемы, чистота воздуха, вод наших рек, озер и морей волнуют всех людей планеты. Контроль чистоты окружающей нас среды, качество воды и воздуха, рациональное использование природных богатств требуют вмешательства аналитической химии. Необходимо следить за появлением в атмосфере продуктов и отходов промышленных производств, таких, как оксиды серы, азота и др.; токсичного свинца, содержащегося в выхлопных газах автомобилей; за появлением в воде загрязняющих отходов; нефтепродуктов, моющих средств. Тысячи вредных веществ попадают в окружающую нас среду в результате деятельности человека и требуют постоянного контроля.

Органические вещества. Химический анализ органических соединений необходим в различных областях народного хозяйства. Это и химическая промышленность, производящая синтетические материалы, фармацевтические препараты; это и медицина, которая немыслима без проведения анализов крови и др.; это и научные исследования в области биологии, физиологии настоящее время каждая отрасль народного хозяйства

располагает прикладной аналитической службой. Объекты анализа этих служб различны. Так, объектами технического анализа являются руды, металлы, техническое сырье; сельскохозяйственного - почвы, удобрения, корма; пищевого – продукты питания; биохимического - кровь, моча и др.; санитарно-химического - воздух, вода, почвы; фармацевтического - лекарственное сырье и лекарства и т. п. Выполнение прикладных, видов химического анализа осуществляет сеть специализированных аналитических лабораторий, таких, как лаборатории Госкомприроды, Госкомгидромета, СЭС, агрохимических станций и т.

Методы химического анализа.

Анализ веществ проводят различными методами, которые можно разделить на две группы: методы Разделения и методы Определения.

Метод разделения различных элементов или их соединений ставят своей задачей подготовку исследуемого объекта для анализа. Такая подготовка необходима в большей степени, чем сложнее смесь, которую надо анализировать. Необходимость разделения вызвана тем, что в целом ряде случаев невозможно непосредственное определение элемента или соединения прямо из образца, так как методы определения оказываются недостаточно специфичны. Поэтому требуется предварительное отделение интересующего аналитика элемента или соединения от мешающих определению веществ. Иногда необходимо не только разделение, но и концентрирование определяемого компонента, если он находится в исследуемом объекте в виде микропримесей. Эта цель достигается с помощью методов, которые применяют и для разделения, и для концентрирования. К ним относят: осаждение и соосаждение, отгонку и дистилляцию, экстракцию, адсорбцию, ионный обмен, хроматографию, электрохимические методы. Общим для подавляющего большинства методов разделения является распределение компонентов смеси между двумя фазами, которые затем отделяют друг от друга механически. Распределение между твердой и жидкой фазой происходит при разделении веществ методами осаждения, соосаждения, адсорбции, ионного обмена; между жидкой и газообразной фазами - методом дистилляции; между двумя жидкими фазами - методом экстракции; между твердой и газообразной фазами - методами адсорбции и возгонки.

Осаждение - один из наиболее распространенных методов разделения элементов и их соединений. В основе этого метода лежит различие в растворимости определяемых и мешающих соединений. Разделение осуществляется следующими способами: если определяемый и мешающий компоненты находятся в растворе, то путем осаждения один из них переводят

в другую фазу-осадок; если мешающим является не один компонент, а несколько, выбирают один из следующих способов разделения:

- подбирают селективный осадитель, осаждающий определяемый компонент, при этом мешающие компоненты остаются в растворе;
- подбирают общий осадитель, дающий возможность осадить все мешающие компоненты, определяемый компонент остается в растворе;
- осаждают все компоненты, затем осадок обрабатывают растворителем, переводящим определяемый компонент в раствор, мешающие компоненты остаются в осадке.

Степень разделения веществ методом осаждения зависит от ряда факторов, важнейшие из которых: природа образующегося химического соединения (осадка), растворимость осаждаемого соединения, избыток осаждающего реагента, среда раствора.

Простым и эффективным способом извлечения (концентрирования) микрокомпонентов из сильно разбавленных растворов является использование явления *соосаждения* - осаждение микрокомпонента, не способного образовывать самостоятельный осадок, на осадке макрокомпонента (коллектора). Обычно коллекторами служат малорастворимые гидроксиды, сульфиды, галогениды, фосфаты.

Экстракция - один из наиболее часто применяемых методов разделения и концентрирования, основанный на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. В качестве несмешивающихся жидкостей используют воду и органические растворители (бензол, сероуглерод, хлороформ и др.), обладающие различной растворяющей способностью по отношению к экстрагируемым веществам. Так, если водный раствор вещества или смеси веществ привести в контакт с каким-либо органическим растворителем-экстрагентом, то компоненты менее растворимые в воде, чем в экстрагенте, извлекаются им из водного раствора. Органический растворитель подбирают таким образом, чтобы в нем количественно растворялся определяемый компонент и плохо или совсем не растворялись другие компоненты анализируемой смеси.

Для разделения смесей веществ и количественного избирательного выделения из раствора или газовой смеси одного компонента получили широкое применение *методы адсорбции и ионного обмена*. *Адсорбцией* называют поглощение веществ из газовой или жидкой среды и их избирательное удерживание поверхностью некоторых твердых веществ (*адсорбентов*). По характеру взаимодействия между адсорбентом и веществом различают *молекулярную адсорбцию*, проходящую без изменения химического состава вещества за счет силы межмолекулярного

взаимодействия, и *хемосорбцию*, при которой вещество вступает в химическое взаимодействие с поверхностью адсорбента. Из молекулярных адсорбентов широко применяют оксид алюминия (Al_2O_3), силикагель (SiO_2), активированные угли, алюмосиликаты (циолиты) и др. В методе ионного обмена для разделения применяют особые вещества - *ионообменники (иониты)*. В качестве последних используют природные или синтетические смолы, твердые, нерастворимые в воде высокомолекулярные соединения, содержащие в своем составе активные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$; $-(\text{OON})$; $-\text{NH}_2$; OH и др.), способные к обмену ионами (катионами или анионами) с раствором. Например, катионный обмен идет по следующей схеме:



Этот процесс обратим, и при пропускании кислоты происходит регенерация смолы, а катион переходит в раствор. Процесс адсорбции также обратим, поэтому адсорбированные вещества можно удалить с поверхности адсорбента, провести их десорбцию с помощью вытесняющего реагента. При этом сорбированные вещества переходят в раствор или газовую фазу.

Хроматография - эффективный, современный метод разделения неорганических и органических веществ, близких по составу и свойствам, который основывается на использовании явлений сорбции в динамических условиях. Общий принцип всех хроматографических методов состоит в том, что разделение компонентов происходит вследствие неодинакового распределения их между двумя фазами - подвижной и неподвижной. Этот процесс повторяется многократно. Неподвижная фаза может быть жидкой или твердой, подвижная - газообразной или жидкой. По типу подвижной фазы различают газовую и жидкостную хроматографию. Во всех методах хроматографии подвижная фаза при движении относительно неподвижной производит с различной скоростью перенос веществ, находящихся в смеси. При этом происходит разделение веществ. Хроматографическое разделение основано на разных механизмах. В связи с этим различают:

адсорбционную хроматографию - разделение вследствие различной адсорбции на адсорбенте веществ, находящихся в подвижной фазе;

распределительную хроматографию - разделение в результате различной способности распределяться между неподвижной жидкой и подвижной жидкой или газовой фазами;

ионообменную хроматографию - разделение, обусловленное различной способностью ионов жидкой подвижной фазы к ионному обмену на ионите;

осадочную хроматографию - разделение, основанное на осаждении веществ в неподвижной фазе и последующем разделении этих осадков подвижной фазой вследствие их различной растворимости. В соответствии с

применяемой техникой хроматографирования различают *колоночную, бумажную, тонкослойную хроматографию*.

К электрохимическим методам разделения и концентрирования относят *электроосаждение, электродиализ, ионофорез*. В этих методах используют способность веществ подвергаться электрохимическому окислению или восстановлению, различную скорость движения ионов в электрическом поле и другие электрохимические свойства веществ.

Метод отгонки основан на выделении в виде газообразной фазы летучих компонентов при нагревании анализируемого объекта. Отгонку проводят из раствора или твердой фазы (*возгонка*). Отгоняемый компонент или непосредственно содержится в пробе, или образуется в результате химической реакции. В виде летучего соединения может быть отогнан как определяемый компонент, так и основная масса вещества. В последнем случае остаток представляет собой концентрат определяемого компонента.

Аналитическая перегонка, или дистилляция, основана на (испарении летучих компонентов и используется для разделения летучих веществ. Эти вещества отличаются друг от друга температурой кипения. Следовательно, при испарении смеси двух или нескольких летучих компонентов паровая фаза обогащается прежде всего парами более летучего компонента. При проведении подобных определений предварительно с помощью химических реакций переводят определяемый компонент в летучую форму (например, азот - в аммиак, ацетильные группы - (в уксусную кислоту), которую затем количественно перегоняют.)

Методы определения - это методы анализа, позволяющие непосредственно определить качественный и количественный состав образца.

Методы определения принято разделять на **химические, физико-химические и физические**.

Химические (классические) методы анализа наиболее старые, но широко распространены и в настоящее время. В этих методах широко применяют химические реакции в качественном составе анализируемого вещества судят по свойствам продуктов реакции (образование или растворение осадков, образование окрашенных продуктов, выделение газов). В химических методах количественного анализа проводят химическую реакцию и измеряют либо массу полученного продукта, либо затраченный объем реагента, что дает возможность судить о количестве определяемого вещества.

Физико-химические методы анализа стали применять позднее, когда была установлена и изучена связь между физическими свойствами веществ и их составом. Это позволило разработать группу методов, основанных на

измерении способности вещества поглощать или пропускать свет определенной длины волны (фотометрические, люминесцентные методы анализа). Другая группа физико-химических методов анализа - электрохимические методы основана на измерении электрических параметров: силы тока, разности потенциалов и т. д.

К ним относят потенциометрические и ионометрические, полярографические, амперометрические, кулонометрические, кондуктометрические методы анализа.

Физические методы анализа - наиболее современные и быстро прогрессирующие методы. К ним относят спектроскопические методы (эмиссионно-спектральный анализ, атомно-абсорбционный анализ, рентгеноспектральные методы анализа), ядерно-физические и радиохимические методы (радиоактивационный метод, метод изотопного разбавления), масс-спектрометрический метод.

В физико-химических и физических методах анализа применяют приборы и аппараты, регистрирующие физические свойства веществ или изменение этих свойств, поэтому их объединяют под общим названием - *инструментальные методы анализа*.

Приведенная классификация достаточно условна, так как четкого разграничения между названными методами провести нельзя. Перспективы развития методов аналитической химии связаны с постоянным расширением и усложнением объектов анализа, что в первую очередь требует совершенствования методов инструментального анализа. Поскольку инструментальные определения часто проводят на конечном этапе анализа, сохраняется необходимость предварительной химической подготовки пробы для анализа. Поэтому необходимо совершенствование и классических методов химического анализа, в том числе методов пробоотбора, подготовки пробы к анализу, методов определения, разделения и концентрирования.

Основные характеристики методов.

Задачи качественного анализа. Качественный анализ предназначен для исследования качественного состава вещества. Проводят его с помощью химических качественных реакций – реакций обнаружения или по физическим свойствам анализируемых веществ.

Задачи количественного анализа. Определение количественного содержания отдельных частей в веществах и материалах проводят методами количественного анализа.

Задачи структурного анализа.

Структурный анализ направлен на изучение структуры химических соединений. Структурный анализ проводят изучая различные физические и

химические свойства веществ – оптические спектры, угол преломления, диэлектропроницаемость и др.

Идентификация веществ. Вещества идентифицируют по данным качественного и количественного анализа и физическим константам.

Методы химического анализа.

Химический анализ осуществляется с помощью химических инструментальных и биологических методов.

Химические методы – используют химическую взаимосвязь веществ.

Проводят химические реакции между веществом и реагентом и катализатором. Аналитический эффект – образование осадков, окрашенных соединений, газов с различным запахом.

Инструментальные методы анализа

Называются специальные аналитические приборы, позволяющие измерить физические свойства веществ. Инструментальные методы делятся на физические и физико-химические методы.

В физических методах измеряют физические свойства вещества. Качественный анализ применяется - измерение окраски, спектры поглощения и др. свойства. При количественном анализе физическими методами измеряют интенсивность физических свойств вещества, которые зависят от их количества.

Физико-химические методы объединяют физические и химические методы. В этих методах проводят химические реакции с веществом и результат реакции наблюдают инструментальным путем.

Биологические методы.

Многие методики обнаружения и определения веществ основаны на использовании их биологических свойств, например, способностью подавлять рост и развития микроорганизмов (антибактериальная), переваривают животные ткани (ферменты) и т. д.

Требования, предъявляемые к анализу веществ.

Основные характеристики методов химического анализа - это их точность, предел обнаружения, селективность, экспрессность, экономичность. Известно, что любой анализ проводят с определенной погрешностью, поэтому результат не может быть абсолютно точным. Точность анализа должна соответствовать поставленной задаче. *Точность анализа* характеризуется воспроизводимостью и правильностью результата. Результаты анализа должны совпадать между собой при повторении анализа. Совпадение результатов в пределах допустимых погрешностей характеризует *воспроизводимость метода анализа*. Необходимо также, чтобы результат анализа был *правильным*, т. е. отличался от истинного значения не

более, чем это позволяют возможности метода и требования, предъявляемые к анализу. Для проверки правильности получаемых результатов часто применяют стандартные образцы. Это образцы, состав которых типичен для данного класса анализируемых материалов и содержание определяемого компонента в которых точно известно. Если при анализе стандартного образца, применяемый метод дает правильные результаты, можно считать, что правильные результаты получаются и при анализе исследуемого объекта. Увеличение точности анализа - одна из основных задач химического анализа.

Постоянно повышаются требования к пределу обнаружения метода.

Предел обнаружения и меньшее содержание вещества, при котором его можно определить данным методом с достаточной точностью. Снижение предела обнаружения имеет большое значение для анализа микропроб и микропримесей. Необходимость анализировать особо чистые вещества потребовала снизить предел обнаружения элементов в 100-1000 и боки раз. Определение содержания порядка 10^{-6} % (по массе) и менее стало повседневной потребностью многих отраслей промышленности, так как содержание примесей на том уровне определяет качество продукции.

Одной из важнейших характеристик метода анализа является его **селективность (избирательность)** по отношению к определяемому компоненту. Химику-аналитику часто приходится анализировать смеси сложного состава. Если компоненты смеси не мешают определению исследуемого компонента, метод анализа называют селективным. Селективность метода зависит от того, какие компоненты присутствуют в образце: одни могут сильно мешать определению, другие - не мешают. Поэтому селективность зависит и от количества мешающих компонентов. Иногда мешает даже малое содержание примесей, не позволяя провести точный анализ, в других случаях - только большое, а при малом их содержании метод достаточно селективен. Если метод недостаточно селективен, необходимо перед определением исследуемого компонента прибегать к различным методам разделения. В случаях, когда метод удовлетворяет этому требованию, уменьшается число операций анализа, что снижает затраты времени на его выполнение.

Скорость выполнения анализ (экспрессность) - еще одно из предъявляемых к анализу требований. Быстрое выполнение анализа снижает его себестоимость. Экспресс-методы имеют первостепенное значение для четкого контроля и своевременной коррекции производственных процессов. Они позволяют исследовать процессы, протекающие в очень короткие промежутки времени, и анализировать нестабильные продукты.

Применение экспресс-методов дает наибольший эффект в сочетании с автоматизацией метода. Возможность автоматизации операций и использование ЭВМ для обработки полученных результатов одно из направлений совершенствования методов анализа.

Расширение зон аналитического контроля вызвало необходимость проведения дистанционного анализа и анализа, не требующего разрушения образца. Этим требованиям должны удовлетворять методы, применяемые для анализа космических объектов; объектов, находящихся на морских и океанских глубинах, и объектов, обладающих большой токсичностью.

Современные достижения аналитической химии как науки.

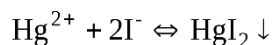
Наиболее эффективных современных методов анализа - метод хроматографии, основы которого разработаны русским ученым М. С. Цветом (1872-1919) еще в 1903 году. Основная задача разнообразных методов хроматографии - разделение сложных смесей. Советские химики Т. Б. Гапон и Е. Н. Гапон разработали основы осадочной хроматографии, Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер - метод тонкослойной хроматографии. Метод ионообменной хроматографии создан в 1944 году в США и применен Э. Расселом и его сотрудниками для разделения продуктов ядерного распада. Английские ученые А. Мартин, Р. Синг, А. Джеймс разработали методы распределительной, газовой и бумажной хроматографии. В нашей стране развитию газовой хроматографии способствовали А. А. Жуховицкого, А. В. Киселева, К. И. Сакодынского, В.Г. Березина, Б. В. Иоффе и др.

Современными достижениями являются кинетические методы анализа, большой вклад в развитие которых внесли К. Б. Яцимирский и его сотрудники. Дальнейшее развитие аналитической химии и ее методов определяется требованиями практики и тенденциями самой науки. Оба фактора действуют в одном направлении: стремление к повышению точности анализа, понижению предела обнаружения, быстрой выполнения, возможности анализа очень малых проб, автоматизации операций, возможности дистанционного проведения анализа без разрушения образца. Полная химическая информация о качественном и количественном составе, получаемая в максимально короткие сроки при минимальном количестве исследуемого объекта, требуется практически во всех отраслях науки, техники и промышленности.

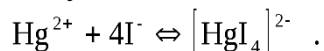
Условия проведения аналитических химических реакций

Достигнуть нужного эффекта конкретной АХР можно только при строгом соблюдении оптимальных условий ее проведения. К этим условиям относятся:

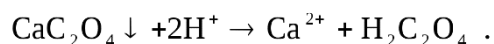
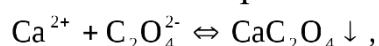
1. Концентрация реагирующих веществ. Реактив надо добавлять в строго определённом количестве, избегая большого избытка или недостатка. *Например*, если взять избыток KI, то при обнаружении иона Hg^{2+} вместо ярко-красного осадка



получится бледно-жёлтый раствор:



2. Значение pH раствора. До выполнения реакции необходимо создать оптимальное значение pH. *Например*, в кислой среде осадок оксалата кальция растворяется, и аналитический эффект – выпадение белого мелкокристаллического осадка – будет отсутствовать:



3. Температура. Её выбирают таким образом, чтобы получить нужный аналитический эффект. *Например*, некоторые осадки получают только при комнатной температуре или на холоду, т. к. их растворимость резко увеличивается с ростом температуры.

4. Способ проведения реакции. В зависимости от конкретной АХР и/или её аналитического эффекта, количества вещества в пробе используют разные по технике выполнения реакции – пробирочные, капельные, микрокристаллоскопические или реакции в газовой камере (см. с. 19).

5. Приём наблюдения аналитического эффекта. Выбор приёма обусловлен способом проведения реакции. Эффекты пробирочных, капельных реакций и реакций в газовой камере наблюдают визуально, а микрокристаллоскопических – только под микроскопом.

6. Учёт влияния посторонних веществ. В анализируемом растворе могут находиться мешающие и маскирующие вещества, вещества-катализаторы и т. д., поэтому иногда их необходимо замаскировать до проведения реакции.

Органические аналитические реагенты и их применение в качественном анализе.

Органические реагенты (ОР) – это органические соединения, вступающие в реакции с веществами неорганической или органической природы с образованием продуктов, обладающих аналитическими свойствами.

ОР широко используют в аналитической химии благодаря ряду их преимуществ перед неорганическими реагентами:

1. высокая избирательность действия. По этой причине многие ОР являются специфическими реагентами на неорганические ионы. *Например*, реактив Грисса является специфическим ОР на нитрит-ионы NO_2^- ;

2. высокая чувствительность реакций с участием ОР, что позволяет обнаружить вещество в очень малых концентрациях.

Высокая чувствительность и селективность органических реагентов обусловлены их высокой молярной массой, низкой растворимостью в воде комплексов органических реагентов с ионами металлов, а также интенсивной окраской таких комплексов.

В качественном анализе органические реагенты применяют для:

А) обнаружения с использованием реакций осаждения и реакций, протекающих с образованием окрашенных продуктов;

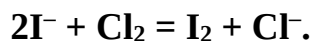
Б) маскирования мешающих ионов с целью подавления побочных реакций аналитического реагента с посторонними ионами, присутствующими в анализируемом растворе.

Обнаружение катионов и анионов осуществляется с помощью органических реагентов, образующих с открываемыми ионами комплексные соединения с интенсивной характерной окраской. Наиболее часто для этой цели используют ализарин (реагент на ион Al^{3+}), дифенилкарбазид (реагент на ион Cr^{3+}), диметилглиоксим (реагент на ион Ni^{2+}), дитизон (реагент на ион Zn^{2+}), дифениламин (реагент на ион NO_3^-) и др.

Маскирование проводят, используя органические комплексообразующие реагенты. *Например*, Fe^{3+} мешает определению никеля с диметилглиоксимом в аммиачных растворах из-за осаждения гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для маскирования ионов Fe^{3+} к анализируемому раствору добавляют винную, щавелевую или лимонную кислоту, которые связывают их в бесцветные растворимые комплексы.

Кроме органических реагентов, в качественном анализе применяют также органические растворители. Их используют для приготовления растворов органических реагентов и проведения экстракции. *Например*, раствор дитизона для обнаружения ионов Zn^{2+} готовят на хлороформе или четырёххлористом углероде. При экстракции вещество переходит из одной жидкой фазы (чаще всего – водного раствора) в другую (органическую), которая не смешивается с ней. *Примером* использования

экстракции в качественном анализе является реакция обнаружения иодид-ионов:



Образовавшийся продукт реакции I_2 плохо растворяется в воде, поэтому аналитический эффект реакции – появление жёлто-бурой окраски раствора выражен очень слабо. Однако если провести последующую экстракцию I_2 в органическую фазу (хлороформ, бензол), то слой органического растворителя приобретает характерную для I_2 интенсивную фиолетово-розовую окраску. Причина заключается в том, что неполярное вещество I_2 лучше растворяется в неполярном органическом растворителе, чем в полярном (воде).

Систематический и дробный качественный анализ

Дробный анализ – это анализ, проводимый с помощью специфических реакций. Обнаружение ионов ведут из отдельных порций анализируемого раствора. При этом последовательность их обнаружения не имеет значения. В среднем на обнаружение 1 иона затрачивается 1–10 мин. При необходимости можно предварительно замаскировать или отделить мешающие ионы. Дробный анализ применяют, если состав образца ориентировочно известен, а также для анализа простых по составу образцов, которые содержат не более 5 ионов.

Систематический анализ – это система последовательных операций по:

1. разделению ионов на группы;
2. отделению мешающих ионов внутри группы;
3. обнаружению каждого иона с помощью характерных реакций.

При проведении качественного анализа систематическим методом всегда используют групповые реагенты. Ими действуют последовательно и в строго определённом порядке. Систематический анализ всегда основан на применении одной из аналитических классификаций. Его применяют при полном качественном анализе объектов, включающих большое количество ионов.

Чувствительность и избирательность в аналитических реакциях

Важнейшим условием протекания аналитических реакций является достаточно большая концентрация обнаруживаемого иона.

Наименьшее количество иона, которое можно открыть с помощью данного реагента, называется **чувствительностью аналитической реакции**.

Количественно эту величину можно охарактеризовать взаимно связанными показателями.

Открываемый минимум – это наименьшее количество вещества или иона, которое может быть обнаружено посредством данной реакции. Открываемый минимум обозначают m и выражают в микрограммах ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$). Открываемый минимум не полностью характеризует чувствительность реакции, т.к. это абсолютная величина, а важна еще и концентрация иона в растворе.

Предельной (или минимальной) концентрацией называется наименьшая концентрация иона, при которой обнаружение его данной аналитической реакцией возможно. Предельная концентрация – это отношение единицы массы определяемого иона к массе наибольшего количества растворителя, выраженной в тех же единицах. Обычно растворителем является вода, а массу воды в граммах можно заменить числом миллилитров. Итак, предельная концентрация – отношение 1 г определяемого иона к максимальному объему воды в мл.

Обратная величина называется **предельным разбавлением** $V_{\text{пред}}$, и она показывает в каком количестве водного раствора в мл содержится 1 г определяемого вещества.

$$C_{\text{пред}} = 1 / V_{\text{пред}} = m_{\text{иона}} / m_{\text{р-ля}}$$

Чем больше предельное разбавление, тем чувствительнее реакция. Если ион обнаруживается несколькими реакциями, то более чувствительной будет та реакция, которая удается с раствором, имеющим наибольшее предельное разбавление.

Для экспериментального определения чувствительности какой-либо реакции ее многократно повторяют с растворами, которые имеют известную, но все время уменьшающуюся концентрацию. Реакцию проводят до тех пор, пока она не перестанет удаваться. Пока концентрация обнаруживаемого иона в растворе значительно превышает предельное разбавление, результат реакции (например, выпадение осадка) проявляется очень быстро. С уменьшением концентрации иона скорость реакции уменьшается, и реакция может давать и положительный, и отрицательный результат – это область т.н. «ненадежной» реакции. При еще большем уменьшении концентрации – отрицательный результат будет чаще, чем положительный. Исследуемый

раствор, с которым реакция открытия иона удастся на 50 % (т.е. в половине случаев), и является предельно разбавленным, а его концентрация-предельной или минимальной. При дальнейшем разбавлении такого раствора число отрицательных результатов больше числа положительных.

Минимальным объемом предельно разбавленного раствора (V_{min}) называется объем раствора, содержащий открываемый минимум определяемого иона.

Поскольку все эти три показателя характеризуют чувствительность аналитической реакции, они взаимно связаны:

$$m = C_{пред} \cdot V_{min} \cdot 10^6 = V_{min} \cdot 10^6 / V_{пред}$$

В основном в качественном анализе имеют дело с избирательными или селективными реакциями. Избирательность определяется характерными особенностями реагента и иона металла и условиями проведения реакции (среда, присутствие маскирующих агентов).

Одной из важнейших характеристик метода анализа является его *селективность (избирательность)* по отношению к определяемому компоненту. Химику-аналитику часто приходится анализировать смеси сложного состава. Если компоненты смеси не мешают определению исследуемого компонента, метод анализа называют селективным. Селективность метода зависит от того, какие компоненты присутствуют в образце: одни могут сильно мешать определению, другие — не мешают. Поэтому селективность зависит и от количества мешающих компонентов. Иногда мешает даже малое содержание примесей, не позволяя провести точный анализ, в других случаях - только большое, а при малом их содержании метод достаточно селективен. Основное требование, предъявляемое к реакциям обнаружения — их селективность (избирательность). **Селективной** называют такую аналитическую реакцию, которая в условиях опыта позволяет обнаружить данное вещество (данный ион) в присутствии других компонентов раствора, не мешающих проведению этой реакции. Селективность реакции зависит в сильной степени от условий проведения реакции и от присутствия других веществ.

Реакции, обладающие наиболее высокой селективностью, называют **специфическими**. Специфическая реакция присущая только данному иону и позволяет обнаруживать его практически при любых условиях.

Лекция № 2

Классификация катионов. Групповой реагенте предъявленные к нему требования. Закон действия масс и область его применения. Теория растворов.

План:

- 1.Классификация катионов.
2. Групповой реагенте предъявленные к нему требования.
3. Закон действия масс и область его применения.
- 4.Теория растворов.

Ключевые слова: групповой реагент, катион, анион, классификация, комплексообразование.

В ходе систематического анализа катионы и анионы предварительно делят на группы. Для этого используют *групповые реагенты* – реактивы, действующие аналогично на группу катионов или анионов.

Групповые реагенты и реакции (частный случай селективных) позволяют обнаруживать ионы определенной аналитической группы.

Групповой реагент на анионы третьей аналитической группы отсутствует.

Групповые реагенты используют в систематическом анализе, для выделения группы ионов при анализе сплавов и других образцов, для концентрирования следов веществ, для отделения компонентов, мешающих ходу анализа.

Групповой реагент - нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - Получаемые осадки не растворимы в разбавленной уксусной кислоте.

Групповые реагенты дают сходные реакции с большим числом ионов и применяются для выделения отдельных групп элементов из сложной по составу смеси.

Группового реагента группа не имеет, так как катионы не осаждаются все одновременно каким-либо одним реактивом.

Общего группового реагента не имеют ионы натрия, калия и аммония.

Групповым реагентом может служить реагент, удовлетворяющий определенным требованиям:

1) он должен осаждать катионы практически количественно (концентрация катиона в растворе после осаждения не должна быть больше 10 - 6 г-ион / л);

2) полученный осадок должен легко растворяться в кислотах, чтобы можно было провести дальнейший анализ;

3) избыток добавленного реагента не должен мешать обнаружению тех ионов, которые остались в растворе.

Групповым реагентом называется реагент, который выделяет все катионы данной группы в осадок

Групповым реагентом на катионы IV группы является сероводород в кислой среде.

Групповым реагентом на катионы шестой группы является NH_4OH - гидроксид аммония в избытке. Растворы солей меди, кобальта и никеля окрашены, кадмия и ртути (II) бесцветны.

Групповым реагентом для катионов III группы является сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии аммонийного буферного раствора.

3.2. Классификация катионов и анионов

Аналитические классификации катионов. В аналитической химии для удобства проведения качественного анализа катионы и анионы делят на аналитические группы.

В основу любой аналитической классификации катионов положены:

- 1.сходство или различия катионов по отношению к действию определённых аналитических реагентов;
- 2.свойства продуктов аналитических химических реакций;
- 3.растворимость в воде, кислотах, щелочах;
- 4.способность к комплексообразованию;
- 5.окислительно-восстановительные свойства.

Разработано несколько аналитических классификаций катионов по группам, поэтому существуют различные методы систематического анализа. Все наиболее распространённые классификации основаны на реакциях осаждения, причём ни одна из них не охватывает все катионы.

Сероводородная (сульфидная) классификация катионов. Это классическая классификация, которая была создана в XIX в. Она включает 5 аналитических групп катионов.

Таблица 3.1.

№ гр.	Катионы	Групповой реагент
1	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	Нет

2	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере
3	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в аммиачном буфере
4	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+}	H_2S при $\text{pH} = 0,5$ (HCl)
5	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	HCl

Сульфидная классификация разработана наиболее подробно, но применяется всё реже из-за токсичности H_2S длительности анализа.

Аммиачно-фосфатная классификация катионов. Это без сероводородная классификация, созданная в XIX в. Она основана на растворимости фосфатов в воде, NH_4OH , уксусной кислоте. Включает 5 аналитических групп катионов.

Таблица 3.2.

№ гр.	Катионы	Групповой реагент
1	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Нет
2	Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в 25%-ном NH_4OH
3	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ или Na_2HPO_4
4	Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+}	HNO_3
5	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	HCl

Кислотно - основная классификация катионов. Это также бессероводородная классификация, созданная в XX в. Она основана на использовании кислот и оснований. Включает 6 аналитических групп катионов.

Таблица 3.3.

№ гр.	Катионы	Групповой реагент

1	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет
2	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl
3	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	H_2SO_4
4	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Cr}^{3+}$	NaOH в присутствии H_2O_2
5	$\text{Mg}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	NaOH
6	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	25 %-ный NH_4OH

Эта классификация менее совершенна и менее детально разработана, чем сульфидная.

Другие классификации катионов. К ним относятся современные бессероводородные классификации:

- 1.карбонатная;
- 2.бифталатная;
- 3.сульфидно-основная;
- 4.тиоацетамидная и др

Классификация анионов

Таблица 3.4.

№ группы	Анионы	Групповой реагент
I	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_3^{3-},$ $\text{AsO}_4^{3-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{F}^-, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	в BaCl_2 нейтральной слабощелоч ной среде или
II	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{S}_2^{2-}, \text{SCN}^-, \text{CN}^-, \text{BrO}_3^-, \text{IO}_3^-$	AgNO_3 в 2М HNO_3
III	$\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{ClO}_3^-, \text{MnO}_4^-$	нет

3.3. Осаждение и соосаждение

В основе всех разделений методом осаждения лежит различие в растворимости соединений определяемого и нежелательных элементов. Теоретическая возможность и условия успешного разделения определяются главным образом величинами произведений растворимости. Используют органические и неорганические осадители.

Типы осадков:

1. Кислоты и гидроксиды (H_2SiO_3 , H_2SnO_3 , H_2WO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$).
2. Малорастворимые соединения некоторых кислот (MeS , MeSO_4 , MeCO_3 , MePO_4 , MeCl_x и др.).
3. Осадки с органическими реагентами (малорастворимые хелаты и ионные ассоциаты).
4. Вещества, выделяемые в элементном состоянии (Hg , Se , Te , Au).

Например, в сильноокислой среде можно отделить кремниевую, танталовую, ниобиевую и вольфрамовую кислоты практически от всех элементов.

Специфичность (селективность) осаждения можно увеличить, варьируя pH раствора. В табл. 3.5. приведены значения pH начала осаждения некоторых гидроксидов из водных растворов:

Таблица 3.5. Значения pH осаждения гидроксидов

pH	Ион металла
3	Fe^{3+} , $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Sn}(\text{II})$
4	$\text{Th}(\text{IV})$, $\text{U}(\text{VI})$
5	Al^{3+}
6	Zn^{2+} , Be^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}
7	Fe^{2+} , Pb^{2+}
8	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}
9	Ag^{+} , Mn^{2+} , Hg^{2+}
11	Mg^{2+}

Из данных табл. 3.5 видно, что, поддерживая pH на подходящем уровне, методом осаждения можно разделить различные катионы. Примером дробного (фракционного) осаждения может также служить разделение ионов металлов осаждением сульфидов катионов III и IV групп при pH= 0,5 и pH= 9 –10.

Но осаждение можно использовать как метод концентрирования. В основе этого лежит явление соосаждения (т.е. совместного осаждения). Эффективность соосаждения, как метода разделения, очень высока. Микрокомпонент можно выделить из раствора при его соотношении к макрокомпоненту 1:10¹⁵.

Соосаждением называется распределение микрокомпонента между раствором и твёрдой фазой (осадком), причём сам микрокомпонент осадка не образует. Осадок, на котором происходит соосаждение, называется **коллектор**.

Закон действующих масс

Закон действующих масс - скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

В состоянии химического равновесия отношение произведений активностей продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению активностей исходных веществ, есть величина постоянная при данных температуре, давлении и в данном растворителе.

Запишем равновесный процесс:



Константа равновесия согласно закону действующих масс.

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Константа скорости реакции зависит от температуры, от природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

Для удобства константам разных типов равновесий дают свои названия и символы:

– для реакций комплексообразования – **константа устойчивости β** ;

– для равновесия твердый электролит – его насыщенный раствор – **произведение растворимости IP** ;

– для равновесия твердый не электролит – его насыщенный раствор – **растворимость S** ;

– для равновесий в растворах кислот и оснований – **константы диссоциации K** .

Если константа равновесия $\gg 1$, реакция протекает с заметным выходом продуктов; при $K \ll 1$ выход продуктов мал.

Лекция №3

Константа ионизации слабых электролитов, степень ионизации.

Закон разбавления Оствальда.

План:

1. Константа ионизации слабых электролитов.
2. Степень ионизации.
3. Закон разбавления Оствальда.

Ключевые слова: электролит, разбавление, диссоциации, активность, ионизация, распад.

Электролиты — это вещества, способные в растворах и расплавах диссоциировать на ионы. К ним относятся соединения с ионным и ковалентным полярным типом связи (соли, кислоты, основания, вода).

Самопроизвольный распад электролитов на ионы, протекающий под воздействием растворителя, называется *электролитической*.

Влияние концентрации на скорость химической реакции выражается законом действующих масс: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ*.

Вещества, которые растворяются в воде с образованием растворов, проводящих электрический ток, называются электролитами. Процесс распада веществ на ионы называется электролитической диссоциацией. Электролитическая диссоциация — процесс обратимый.

Степень диссоциации

Для количественной оценки процесса диссоциации важное значение имеют степень диссоциации и константа диссоциации.

Степень электролитической диссоциации α равна отношению распавшихся на ионы молекул (n) к общему числу молекул (N) электролита, введенных в раствор:

$$\alpha = (n/N) \cdot 100\%$$

Степень диссоциации электролитов зависит от концентрации растворов: с уменьшением концентрации она растет. Процесс электролитической диссоциации удобнее характеризовать константой диссоциации. В отличие от степени диссоциации константа диссоциации зависит только от природы электролита и температуры.

Константа и степень электролитической диссоциации количественно взаимосвязаны.

Основы теории сильных электролитов. Активность, коэффициент активности, ионная сила растворов

Ионы сильных электролитов в растворе взаимодействуют между собой за счет электростатических сил притяжения или отталкивания (*межионные взаимодействия*). При концентрации электролита ниже чем 10^{-4} моль/л эти взаимодействия пренебрежимо малы. Чем выше концентрация электролита,

тем сильнее проявляются межйонные взаимодействия. При высоких концентрациях может происходить *ассоциация* ионов, в результате чего концентрация иона становится меньше, чем следует из формулы:

$$C_{\text{иона}} < C_0 \cdot \alpha \cdot n \text{ (для сильных электролитов } \alpha = 1) \quad (4.3.1)$$

В этих случаях вместо понятия «концентрация» используют понятие «активность».

Активность иона (a , моль/л) – это эффективная (кажущаяся) концентрация его, согласно которой он действует в химических реакциях.

Например, в растворе хлороводородной кислоты HCl с концентрацией 0,1 моль/л:

$C(\text{H}^+) = 0,1$ моль/л $a(\text{H}^+) = 0,083$ моль/л за счет того, что произошла ассоциация ионов, в результате часть ионов H^+ находится в составе *ионных пар* с ионами Cl^- . Отношение активности иона к его концентрации называется коэффициентом активности (γ или f):

$$\gamma = \frac{a}{C} \quad (4.3.2)$$

Коэффициент активности – это мера электростатических взаимодействий в растворе. Чем сильнее межйонные взаимодействия, тем меньше значение γ .

Величина коэффициента активности зависит от концентрации электролита: Значение γ для любого иона можно взять из справочника или рассчитать с помощью *эмпирических уравнений*. В обоих случаях необходимо знать две величины: z – заряд иона, для которого ведут расчет;

I (μ), моль/л – ионную силу раствора.

Ионная сила – это величина, которая учитывает электростатическое влияние всех ионов в растворе. Она рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \cdot (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2), \quad (4.3.3)$$

где C_i и z_i – концентрации и заряды всех ионов в растворе.

Эмпирические уравнения для расчета коэффициентов активности:

1. **Предельный закон Дебая–Хюккеля:**

$$\lg \gamma = -0,5 z^2 \sqrt{I} \text{ (применяется при } I \leq 0,01 \text{ моль/л)} \quad (4.3.4)$$

2. **Расширенное уравнение Дебая–Хюккеля:**

$$\lg \gamma = \frac{-0,5 z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \text{ (применяется при } 0,01 < I < 0,1 \text{ моль/л)} \quad (4.3.5)$$

3. **Уравнение Дэвиса:**

$$\lg \gamma = \frac{-0,5 z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1 z^2 I \text{ (при } 0,1 < I < 0,5 \text{ моль/л)} \quad (4.3.6)$$

Как следует из приведенных уравнений, величина γ зависит от заряда иона z и ионной силы раствора I .

Впервые зависимость γ от I была найдена в 1921 г. американскими учеными Льюисом и Рэндаллом, которые сформулировали закон, названный в их честь *законом ионной силы Льюиса и Рэндалла*:

В достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности большинства одинаково заряженных ионов приблизительно одинаковы.

Следовательно, не надо считать отдельно, к примеру, коэффициенты активности ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} , если они находятся в одном и том же растворе, поскольку эти величины будут практически одинаковы.

Таким образом, если концентрация сильного электролита в растворе превышает 10^{-4} моль/л, то при проведении точных расчетов необходимо вместо концентраций ионов использовать значения активностей, учитывающих электростатические взаимодействия между ионами. Как следует из формулы (4.3.2), активности ионов пропорциональны концентрациям:

$$a = \gamma \cdot C \quad (4.3.7)$$

Закон разбавления Оствальда.

Закон разбавления Оствальда даёт возможность определить степень диссоциации при различных концентрациях электролита, если известно значение K . По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты принято делить на сильные, слабые и средней силы. Сильные электролиты имеют $\alpha > 30\%$; слабые — $\alpha < 3\%$, а электролиты средней силы — α в пределах от 3 до 30 %. Эти значения α относятся к 0,1 н. раствору.

Следует иметь в виду, что деление электролитов на слабые, средние и сильные носит условный характер и зависит от природы растворителя, концентрации электролита и других факторов.

Степень диссоциации и константа диссоциации связаны с концентрацией раствора:

$$K \approx \alpha^2 C \text{ или } \alpha = \sqrt{K/C} \quad (3.1)$$

Электролитическая диссоциация слабых электролитов — обратимый процесс.

Поэтому силу электролита также можно охарактеризовать с помощью константы химического равновесия процесса диссоциации электролита — константы диссоциации. Так, например, диссоциация уксусной кислоты протекает по уравнению:

$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ характеризуется константой диссоциации:

$$K_0 = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COO]} = 1,754 \cdot 10^{-5} \text{ (при } 25^\circ C \text{)}.$$

Зависимость между степенью диссоциации и константой диссоциации слабого электролита определяется законом разбавления Оствальда:

$$K = \frac{c \lambda^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)} \quad (3.2.)$$

Здесь K — константа диссоциации электролита, c — концентрация, λ и λ_{∞} — значения эквивалентной электропроводности соответственно при концентрации c и при бесконечном разбавлении. Соотношение является следствием закона действующих масс и равенства

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \alpha, \quad (3.3.)$$

где α — степень диссоциации.

Константа диссоциации зависит от температуры, не зависит от концентрации электролита. В этом ее преимущество по сравнению со степенью электролитической диссоциации. Чем больше значение константы диссоциации, тем сильнее электролит.

С изменением концентрации слабого электролита его степень диссоциации изменяется таким образом, что значение константы диссоциации остается постоянным.

Математически зависимость между степенью диссоциации, константой диссоциации и концентрацией раствора выражается законом разбавления Оствальда. С увеличением разведения (уменьшением концентрации электролита) степень диссоциации электролита возрастает.

Зная характеристики α и K дисс можно рассчитать концентрацию ионов в растворах электролитов:

$$C_{\text{м иона}} = C_{\text{м эл-та}} \cdot \alpha \cdot n$$

для сильного электролита $\alpha = 1$, поэтому

$$C_{\text{м иона}} = C_{\text{м эл-та}} \cdot n$$

для слабого электролита $\alpha = \sqrt{K_{\text{дисс}}/C_{\text{м}}}$, поэтому

$$C_{\text{м иона}} = \sqrt{C_{\text{м эл-та}} \cdot K_{\text{дисс}}} \cdot n,$$

где n — число ионов данного типа, образовавшихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Лекция № 4

Ионизация воды и ионное производное воды. Водородный показатель рН. Буферные системы. Расчетные формулы и правила по определению рН буферного раствора. Буферная емкость.

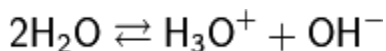
План:

1. Ионизация воды и ионное производное воды.
2. Водородный показатель рН.
3. Буферные системы. Расчетные формулы и правила по определению рН буферного раствора.
4. Буферная емкость.

Ключевые слова: водородный показатель, буферная емкость, ионизация, степень, диссоциация, константа.

Ионное произведение воды — произведение концентраций ионов водорода H^+ и ионов гидроксид-ионов OH^- в воде или в водных растворах, константа автопротолиза воды.

Вода, хотя и является слабым электролитом, в небольшой степени диссоциирует:



Равновесие этой реакции сильно смещено влево. Константу диссоциации воды можно вычислить по

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

формуле:

где:

$[\text{H}^+]$ — концентрация ионов гидроксония (протонов);

$[\text{OH}^-]$ — концентрация гидроксид-ионов;

$[\text{H}_2\text{O}]$ — концентрация воды (в молекулярной форме) в воде;

Концентрация воды в воде, учитывая её малую степень диссоциации, величина практически постоянная и составляет $(1000 \text{ г/л})/(18 \text{ г/моль}) = 55,56 \text{ моль/л}$.

При 25°C константа диссоциации воды равна $1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}$. Уравнение (1) можно переписать как:

$$K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (2)$$

Обозначим произведение $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{в}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л} \cdot 55,56 \text{ моль/л} = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ (при 25°C).

Константа $K_{\text{в}}$, равная произведению концентраций протонов и гидроксид-ионов, называется ионным произведением воды. Она является постоянной не только для чистой воды, но также и для разбавленных водных растворов веществ. С повышением температуры диссоциация воды увеличивается, следовательно, растёт и $K_{\text{в}}$, при понижении температуры — наоборот.

Водородный показатель pH

Водородный показатель, pH — мера активности (в очень разбавленных растворах она эквивалентна концентрации) ионов водорода в растворе, и количественно выражающая его кислотность, вычисляется как отрицательный (взятый с обратным знаком) десятичный логарифм активности водородных ионов, выраженной в молях на литр:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Для определения значения pH растворов широко используют несколько методик. Водородный показатель можно приблизительно оценивать с помощью индикаторов, точно измерять pH-метром или определять аналитически путём, проведением кислотно-основного титрования.

1) Для грубой оценки концентрации водородных ионов широко используются кислотно-основные индикаторы — органические вещества-

красители, цвет которых зависит от рН среды. К наиболее известным индикаторам принадлежат лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый (метиловый оранжевый) и другие. Индикаторы способны существовать в двух поразному окрашенных формах — либо в кислотной, либо в основной. Изменение цвета каждого индикатора происходит в своём интервале кислотности, обычно составляющем 1—2 единицы.

2) Для расширения рабочего интервала измерения рН используют так называемый универсальный индикатор, представляющий собой смесь из нескольких индикаторов. Универсальный индикатор последовательно меняет цвет с красного через жёлтый, зелёный, синий до фиолетового при переходе из кислой области в щелочную. Определения рН индикаторным методом затруднено для мутных или окрашенных растворов.

3) Использование специального прибора — рН-метра — позволяет измерять рН в более широком диапазоне и более точно (до 0,01 единицы рН), чем с помощью индикаторов. Ионметрический метод определения рН основывается на измерении милливольтметром-ионометром ЭДС гальванической цепи, включающей специальный стеклянный электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов H^+ в окружающем растворе. Способ отличается удобством и высокой точностью, особенно после калибровки индикаторного электрода в избранном диапазоне рН, позволяет измерять рН непрозрачных и цветных растворов и потому широко используется.

4) Аналитический объёмный метод — кислотно-основное титрование — также даёт точные результаты определения кислотности растворов. Раствор известной концентрации (титрант) по каплям добавляется к исследуемому раствору. При их смешивании протекает химическая реакция. Точка эквивалентности — момент, когда титранта точно хватает, чтобы полностью завершить реакцию, — фиксируется с помощью индикатора. Далее, зная концентрацию и объём добавленного раствора титранта, вычисляется кислотность раствора.

Буферные системы и их классификация

Многие реакции в растворе протекают в нужном направлении только при определенной концентрации ионов H^+ . Изменение её в ту или иную сторону от соответствующего оптимального значения приводит к появлению новых, часто нежелательных продуктов. В связи с этим, поддержание постоянного значения рН на протяжении всего времени осуществления реакции часто является важным условием ее успешного завершения. Особенно актуально это для биохимических процессов, протекающих в живых организмах. Большинство из них катализируется различными ферментами или гормонами, проявляющими свою биологическую активность только в строго определенном и достаточно узком интервале значений рН.

Растворы, способные сохранять постоянной концентрацию ионов H^+ при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разбавлении, называются буферными растворами или буферными системами.

Свойство данных растворов сохранять неизменным присущее им значение pH при вышеперечисленных обстоятельствах, называется иначе **буферным действием**.

Буферные растворы в зависимости от своего состава делятся на 2 основных типа: **кислотные** и **основные**. Кислотные буферные системы обычно образованы слабой неорганической или органической кислотой и солью этой же кислоты с сильным основанием.

Например:

1) $CH_3COOH + CH_3COONa$ – ацетатный буфер слабая кислота соль кислоты

2) $H_2CO_3(H_2O + CO_2) + NaHCO_3$ – гидрокарбонатный или слабая кислота соль кислоты бикарбонатный буфер

С точки зрения теории Бренстеда-Лоури кислотной буферной системой является равновесная смесь слабой кислоты и сопряженного ей основания. Причем роль сопряженного основания играют образующиеся при диссоциации солей анионы слабых кислот. В связи с этим состав буферных растворов можно записать иначе:

1) CH_3COOH / CH_3COONa^- – ацетатный буфер слабая кислота сопряженное основание

2) $H_2CO_3(H_2O + CO_2) / HCO_3^-$ – гидрокарбонатный буфер слабая кислота сопряженное основание

Кислотная буферная система может быть образована и смесью двух солей многоосновной кислоты, соответствующих различным стадиям нейтрализации этой кислоты. В этом случае кислотный остаток одной из солей (менее замещенный) играет роль слабой кислоты, а кислотный остаток второй соли (более замещенный) – сопряженного ей основания.

Основные буферные системы образованы слабым неорганическим или органическим основанием и солью этого основания с сильной кислотой. Например:

1) $NH_3 + H_2O (NH_4OH) + NH_4Cl$ – аммиачный буфер слабое основание соль

2) $C_2H_5-NH_2 + C_2H_5NH_3Cl$ – этиламинный буфер слабое основание соль

С точки зрения теории Бренстеда-Лоури основная буферная система также представляет собой равновесную смесь слабой кислоты и сопряженного ей основания, только роль кислоты в данном случае выполняет образующийся при диссоциации соли катион:

1) NH_4^+ / NH_3 – аммиачный буфер слабая кислота сопряженное основание

2) $C_2H_5-NH_3^+ / C_2H_5-NH_2$ – этиламинный буфер слабая кислота сопряженное основание

Определенным буферным действием обладают также и растворы многих органических веществ, молекулы которых одновременно содержат в своем составе функциональные группы, проявляющие как слабые кислотные (COOH-группы), так и основные (NH₂-группы) свойства. По своей природе данные соединения являются амфолитами. К ним относятся аминокислоты, белки, пептиды.

Таким образом, любая кислотно-основная буферная система является равновесной смесью, состоящей из донора и акцептора протонов.

В такой системе, содержащей в своем составе слабую кислоту, различают **общую, активную и потенциальную** кислотности:

1) общая кислотность соответствует максимально возможной концентрации ионов H⁺ в данном растворе, если теоретически предположить, что все имеющиеся в нем молекулы кислоты полностью распадутся на ионы, а гидролиз имеющейся соли можно не учитывать. Общая кислотность численно равна молярной концентрации химического эквивалента кислоты в растворе и определяется опытным путем (например, с помощью титриметрического метода анализа);

2) активная кислотность равна концентрации (или активности) содержащихся «свободных» ионов H⁺ (H₃O⁺), образовавшихся в результате диссоциации некоторого количества молекул кислоты;

3) потенциальная кислотность определяется совокупностью присутствующих в системе недиссоциированных молекул кислоты. Потенциальная кислотность может быть вычислена вычитанием из общей кислотности активной.

Буферная емкость

Буферная емкость – это количество молей сильной кислоты или основания, которые нужно добавить к одному литру буфера, чтобы изменить его pH на 1, т.е. прирост концентрации сильной кислоты или основания, вызвавшей изменение pH на величину.

Способность буферных систем противодействовать резкому изменению pH при добавлении к ним сильной кислоты или основания является ограниченной. Буферная смесь поддерживает pH постоянным только при условии, что количество вносимых в раствор сильной кислоты или щелочи не превышает определенной величины. В противном случае наблюдается резкое изменение pH, т.е. буферное действие раствора прекращается.

Это связано с тем, что в результате протекающей реакции изменяется соотношение молярных концентраций компонентов буферной системы: $C_{\text{кислоты}}/C_{\text{соли}}$ или $C_{\text{основания}}/C_{\text{соли}}$.

При этом концентрация компонента, реагирующего с добавленной кислотой или щелочью, уменьшается, а концентрация второго компонента возрастает, т.к. он дополнительно образуется в ходе реакции. Количественно буферное действие раствора характеризуется с помощью буферной емкости

(В). При этом различают буферную емкость по кислоте (B_k) и буферную емкость по основанию или щелочи (B_o).

Буферной емкостью по кислоте является то количество химического эквивалента сильной кислоты, которое нужно добавить к 1 литру (1 дм^3) буферной системы, чтобы уменьшить её рН на единицу. Ее можно рассчитать по следующей формуле:

$$B_k = \frac{n(1/z \text{ HA})}{pH_1 - pH_2}$$

где $n(1/z \text{ HA})$ – число молей химического эквивалента сильной кислоты, добавленное к 1 литру буферной системы; pH_1 – водородный показатель системы до добавления сильной кислоты; pH_2 – водородный показатель системы после добавления сильной кислоты.

Соответственно **буферной емкостью по основанию** является то количество химического эквивалента сильного основания (щелочи), которое нужно добавить к 1 литру (1 дм^3) буферной системы, чтобы вызвать увеличение ее рН на единицу:

$$B_o = \frac{n(1/z \text{ B})}{pH_2 - pH_1}$$

где $n(1/z \text{ B})$ – число молей химического эквивалента основания, которое добавили к 1 литру буферного раствора; pH_1 – водородный показатель раствора до добавления основания; pH_2 – водородный показатель раствора после добавления основания.

Лекция № 5

Теория осадков, кристалльные и аморфные осадки. Произведение растворимости. действие одномерных ионов на растворимости осадков. Солевой эффект и ионная сила. объяснение образования и растворения осадков правилом произведения растворимости (ПР) и их расчетные формулы.

План:

1. Теория осадков, кристалльные и аморфные осадки.
2. Произведение растворимости. действие одномерных ионов на растворимости осадков
3. Произведения растворимости (ПР) и их расчетные формулы.
4. Солевой эффект и ионная сила.

Ключевые слова: гравиметрия, кристалльные осадки, аморфные осадки, солевой эффект, ионная сила.

В гравиметрическом анализе к осадку предъявляется ряд требований.

1.Осадок должен быть практически нерастворим. Для уменьшения растворимости обычно применяют избыток осадителя. Осадки часто представляют собой соли **слабых кислот**, поэтому полнота их осаждения зависит от концентрации ионов водорода в растворе.

2.**Гравиметрическая форма после высушивания или прокаливании** должна соответствовать определенной формуле. Это требование связано с чистотой осадка, так как при его образовании из раствора могут быть **захвачены** посторонние вещества. Кроме того, некоторые осадки имеют переменный состав, например, **фосфаты** двухвалентных металлов: MeHPO_4 и $(\text{Me})_3(\text{PO}_4)_2$, что не позволяет использовать их в количественном анализе.

3.Осадок должен получаться в форме, удобной для отделения его от раствора **фильтрованием**. Это требование связано, главным образом, с размерами зерна осадка.

Образование осадков и их свойства

Создание оптимальных условий осаждения при количественных определениях имеет большое значение, так как потери вещества здесь недопустимы.

Процесс образования твердой **фазы** в растворе достаточно сложен. Часто наблюдается так называемый индукционный период, который продолжается от момента смешения растворов реагентов до появления осадка. Для различных веществ продолжительность индукционного периода различна. Например, при осаждении BaSO_4 он достаточно велик, а при осаждении AgCl - непродолжителен. Наличие индукционного периода объясняется тем, что образование осадка проходит через ряд стадий. Вначале образуются зародышевые или первичные кристаллы. Образовавшиеся первичные кристаллы и их агрегаты еще не создают поверхности раздела, т.е. выделения вещества в осадок. Эта стадия формирования осадка соответствует существованию коллоидных систем. Затем первичные кристаллы или их агрегаты образуют более крупные частицы, которые выпадают в осадок. Этот процесс может идти двумя путями, которые определяют форму осадка, т.е. образование кристаллического или аморфного осадка.

Кристалльные и аморфные осадки

Кристаллические осадки. В этом случае при прибавлении в раствор порции осаждающего реагента не появляются новые центры кристаллизации, новые агрегаты. Раствор некоторое время остается в **пересыщенном состоянии**. При постепенном введении осадителя выделение вещества из пересыщенного раствора происходит преимущественно на поверхности ранее образовавшихся зародышевых кристаллов, которые постепенно растут, при

этом получается кристаллический осадок, состоящий из сравнительно небольшого числа достаточно крупных кристаллов. Такое осаждение протекает тогда, когда **растворимость** осадка достаточно велика или ее повышают путем нагревания или прибавления тех или иных реагентов, например, кислот.

В процессе формирования осадка очень большое значение имеет пересыщение раствора. Его характеризуют так называемым относительным пересыщением:

$$\text{ОП} = \frac{Q - S}{S},$$

где Q – концентрация осаждаемого вещества, S – его растворимость. Из приведенной формулы следует, что чем выше будет растворимость образующегося осадка и чем ниже концентрация осаждаемого вещества и осадителя, тем меньше будет относительное пересыщение, меньше число первичных кристаллов, и тем крупнее они будут.

Таким образом, можно сформулировать правила осаждения кристаллических осадков:

1. Вести осаждение из достаточно разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя.
2. Прибавлять осадитель медленно, особенно в начале осаждения.
3. Непрерывно перемешивать раствор, чтобы избежать местных **пересыщений** при добавлении осадителя.
4. Вести осаждение из горячего раствора (иногда нагревают и раствор осадителя).
5. Прибавлять при осаждении вещества, повышающие растворимость осадка.

При образовании кристаллических осадков нередко достаточно полное выделение соответствующего вещества из раствора происходит не сразу, а через более или менее длительный промежуток времени. Поэтому в таких случаях после добавления осадителя реакционную смесь оставляют на несколько часов для **созревания осадка**. При этом происходит ряд процессов, приводящих к укрупнению кристаллов осадка и получению их в чистой, практически свободной от примесей форме.

Причиной укрупнения кристаллов является растворение мелких кристаллов и рост за их счет более крупных кристаллов. Это явление **объясняется поверхностным натяжением**, стремящимся возможно сильнее уменьшить поверхность соприкосновения раствора с осадком. В результате мелкие кристаллы растворяются, и происходит рост крупных кристаллов. Вследствие меньшей растворимости крупных кристаллов раствор, насыщенный относительно них, является ненасыщенным относительно мелких кристаллов, которые растворяются. При этом раствор становится пересыщенным относительно крупных кристаллов, и растворенное вещество отлагается на их поверхности. Течение указанных процессов связано с **диффузией** вещества в растворе от мелких кристаллов к крупным, которая

протекает при комнатной температуре достаточно медленно. Повышение температуры ускоряет диффузию и увеличивает растворимость, поэтому **ускоряет созревание осадка.**

Важным процессом, происходящим при созревании осадка, является совершенствование формы кристаллов, и, как следствие, повышение чистоты осадка. Вследствие динамического равновесия между раствором и осадком одни **ионы (обычно образующие дефекты на поверхности кристаллической решетки) переходят в раствор с поверхности твердой фазы, а другие осаждаются на ее поверхности.** В результате такой перекристаллизации образуются кристаллы более правильной формы.

Аморфные осадки. В этом случае при осаждении происходит коагуляция первоначально образующегося коллоидного раствора. Для создания условий, способствующих коагуляции, необходимо по возможности **нейтрализовать одноименные заряды коллоидных частиц, препятствующие их соединению.** Для этого к раствору прибавляют какой-либо электролит, противоположно заряженные ионы которого, **адсорбируясь** на поверхности частиц, дают им возможность дальнейшей коагуляции.

Другим фактором устойчивости **коллоидных систем** является **сольватация (гидратация)** коллоидных частиц, т.е. адсорбция ими молекул растворителя. В результате этого коллоидные частицы окружались сольватными оболочками, препятствующими их соединению в более крупные агрегаты. Разрушение сольватных оболочек может быть достигнуто за счет добавления электролитов достаточно высокой концентрации. Ионы электролитов, сольватируясь, отнимают молекулы растворителя от коллоидных частиц, а также нейтрализуют заряды этих частиц, что способствует их коагуляции.

Коагуляции способствует повышение температуры раствора. Оно уменьшает адсорбцию ионов и способствует разрушению сольватных оболочек частиц.

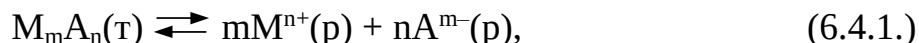
Таким образом, правила осаждения **аморфных** осадков следующие:

- 1.Проводить осаждение из **концентрированного** раствора концентрированным раствором осадителя;
- 2.Проводить осаждение из горячего раствора;
- 3.Проводить осаждение в присутствии подходящего электролита-коагулянта.

Аморфные осадки после осаждения сразу подвергают дальнейшим операциям: перенесению на фильтр и промыванию для предотвращения **образования скрытокристаллической структуры** при выдерживании под реакционным раствором.

Произведение растворимости

При равенстве скоростей растворения и осаждения между твердой фазой (осадком) и водным раствором установится гетерогенное химическое равновесие



характеризуемое константой равновесия, которую называют произведением растворимости

$$ПР = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n = \text{const}, \quad (6.4.2.)$$

или концентрационной (реальной) константой растворимости.

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение молярных концентраций его ионов в степени стехиометрических коэффициентов является постоянной величиной при данной температуре.

Из понятия ПР следуют условия образования и растворения осадков (правило ПР). Осадок может образоваться, когда произведение молярных концентраций его ионов (ИПК) достигает или превосходит величину ПР:

$$ИПК = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n \geq ПР. \quad (6.4.3.)$$

Растворение осадка происходит тогда, когда $ИПК < ПР$.

Зная величину ПР или $pПР = -\lg ПР$, можно вычислить растворимость малорастворимого электролита $M_m A_n$ в чистой воде

$$s^0 = m+n \sqrt[m+n]{\frac{ПР}{m^m n^n}}, \text{ моль / л} \quad (6.4.4.)$$

или Ms^0 (г / л), где M – молярная масса электролита. Равновесные молярности катионов M^{n+} и анионов A^{m-} в насыщенном водном растворе будут равны соответственно ms^0 и ns^0 (моль / л).

Величина произведения растворимости ПР может быть вычислена по известной растворимости s^0 (г / л) твердого электролита $M_m A_n$. Для этого сначала находят молярную величину растворимости s^0 (моль / л) = s^0 (г / л) / M , а затем вычисляют ПР по формуле

$$ПР = (ms^0)^m \cdot (ns^0)^n. \quad (6.4.5.)$$

Для гетерогенного равновесия (6.4.1.) растворения-осаждения малорастворимого твердого электролита $M_m A_n$ (т) в справочниках обычно указывают термодинамическую константу растворимости

$$K_s^0 = ПР^r = a_M^m \cdot a_A^n, \quad (6.4.6.)$$

где $PP^T < 1$ – величина, зависящая от температуры, давления, природы растворяемого вещества и растворителя, при ионной силе раствора

$I = \sum C_i Z_i^2 \rightarrow 0$; a_M и a_A – равновесные активности ионов M^{n+} и A^{m-} в насыщенном растворе, определяемые произведением молярности иона на его коэффициент активности f , зависящий от величины I и заряда иона Z .

Константа растворимости, определяемая выражением (6.4.2.) через равновесные молярности ионов, называется *реальным произведением растворимости* PP^P . В отличие от PP^T величина PP^P учитывает электростатическое взаимодействие ионов и зависит от ионной силы раствора. Термодинамическое и реальное произведения растворимости связаны соотношением

$$PP^P = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \frac{PP^T}{f_M^m \cdot f_A^n} > PP^T. \quad (6.4.7.)$$

Если ионы осадка в растворе вступают в конкурирующие реакции (кислотно-основные, комплексообразования), то равновесие между осадком и раствором характеризуется условным произведением растворимости

$$PP^y = C_M^m \cdot C_A^n = \frac{PP^P}{x_M^m \cdot x_A^n} > PP^P, \quad (6.4.8.)$$

выраженным через общие молярности C_M и C_A , учитывающие соответственно свободные ионы M^{n+} и их комплексы, свободные анионы A^{m-} и их протонированные формы. В выражении (8) x_M и x_A определяют молярные (молярные) доли свободных катионов M^{n+} и анионов A^{m-} .

Величина PP^y зависит от условий протекания конкурирующих реакций и является константой только при постоянстве этих условий (I , pH , T).

Солевой эффект. Ионная сила раствора. Активные концентрации

В присутствии сильного растворимого электролита, не имеющего общих ионов с осадком, увеличивается ионная сила раствора, уменьшаются (при $I < 0,1$ М) коэффициенты активности ионов осадка, реальное PP^P превышает справочную величину PP^T в соответствии с уравнением (7) и, как следствие, *заметно увеличивается растворимость осадка по сравнению с чистой водой (солевой эффект)*.

В присутствии сильного электролита, имеющего общий ион с осадком, незначительный солевой эффект компенсируется более сильным отрицательным влиянием общих ионов на растворимость осадка, в результате чего $s < s^0$ и с учетом положительного солевого эффекта.

Растворимость малорастворимых сильных электролитов увеличивается в присутствии посторонних растворимых электролитов, не имеющих с ними

одноимённых ионов. Например, растворимость сульфата бария увеличивается, если в раствор прибавить хлорид калия или нитрат натрия. Это явление называется солевым эффектом и объясняется электростатическим взаимодействием ионов в растворе, в результате уменьшается их подвижность, а также способность к химическим действиям, уменьшается их активная концентрация – активность (a). Количественной мерой электростатических взаимодействий между ионами в растворе может быть ионная сила раствора (I). Солевой эффект связан с увеличением ионной силы раствора.

Ионная сила раствора определяется концентрациями и зарядами всех ионов в растворе. Чем больше концентрация ионов и больше величины их зарядов, тем больше ионная сила раствора. Она равна полусумме произведений молярных концентраций (C_i) каждого иона на квадрат его заряда (Z_i):

$$I = 0,5(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + C_nZ_n^2) = 0,5\sum C_iZ_i^2.$$

Слабые электролиты диссоциируют частично, в их растворах преобладают молекулы, а не ионы, и поэтому их концентрации и заряды можно не учитывать при расчёте ионной силы раствора.

Активность иона связана с его концентрацией в растворе соотношением

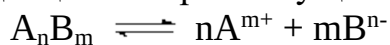
$$a_i = f_i \cdot C_i, \text{ где } a_i - \text{активность } i - \text{иона, моль/л, } f_i - \text{коэффициент активности } i - \text{иона (безразмерная величина), принимает значения от 0 до 1.}$$

Коэффициенты активности зависят от ионной силы раствора, заряда иона и его природы. Их рассчитывают по определенным формулам, или определяют по таблицам. В разбавленных растворах с незначительной ионной силой:

$$I \rightarrow 0; f_i \rightarrow 1, a_i \rightarrow C_i.$$

В растворах электролитов с большой концентрацией ионов и, следовательно, со значительной ионной силой: $I \neq 0; f_i < 1, a_i < C_i$.

Для растворов со значительной ионной силой раствора выражение для произведения растворимости следует записывать через активные концентрации – активности ионов. В общем случае для плохо растворимого сильного электролита, диссоциация которого осуществляется по уравнению



$$ПРА_nB_m = a_A^n \cdot a_B^m,$$

где a_A и a_B – активности (равновесные активные молярные концентрации) соответствующих катионов и анионов в насыщенном растворе.

Учитывая, что

$$a_A = fA^{m+} \cdot [A^{m+}]; a_B = fB^{n-} \cdot [B^{n-}],$$

где fA^{m+} , fB^{n-} – коэффициенты активности;

$[A^{m+}]$ и $[B^{n-}]$ – равновесные молярные концентрации соответствующих катионов и анионов.

Выражение для ПР может быть преобразовано:

$$ПРА_nB_m = (fA^{m+} \cdot [A^{m+}])^n \cdot (fB^{n-} \cdot [B^{n-}])^m = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m \cdot fA^{m+ \cdot n} \cdot fB^{n \cdot m}.$$

Если в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита содержатся посторонние хорошо растворимые электролиты, то в расчётах растворимости следует учитывать коэффициенты активности.

При выполнении гравиметрических определений необходимо учитывать солевой эффект, не рекомендуется увеличивать избыток осадителя более чем в 1,5 раза.

Лекция № 6

Гидролиз солей и значение их в анализе. Константа гидролиза и степень гидролиза. Амфотерность и значение его в анализе. Комплексные соединения, константа устойчивости и значение их в анализе.

План:

1. Гидролиз солей и значение их в анализе.
2. Константа гидролиза и степень гидролиза.
3. Амфотерность и значение его в анализе.
4. Комплексные соединения, константа устойчивости и значение их в анализе.

Ключевые слова: гидролиз солей, анализ, константа гидролиза, степень гидролиза, амфотерность, комплексные соединения.

В общем случае, **гидролиз солей** – это процесс обменного разложения воды и растворенной в ней соли – электролита, приводящий к образованию малодиссоциирующего вещества. Гидролиз является частным случаем сольволиза – обменного разложения растворенного вещества и растворителя.

Гидролиз солей — разновидность реакций гидролиза, обусловленного протеканием реакций ионного обмена в растворах растворимых солей. Движущей силой процесса является взаимодействие ионов вещества с водой, приводящее к нейтрализации. *Гидролизом* называется взаимодействие ионов растворенной соли с ионами H^+ и OH^- воды. Различают обратимый и необратимый гидролиз солей: образованию слабого электролита в ионном или молекулярном виде. Характеризовать гидролиз количественно позволяют такие величины, как **степень гидролиза** и **константа гидролиза**.

Степень гидролиза— это соотношение количества подвергающейся гидролизу соли $n_{гидр}$ и общего количества растворенной соли $n_{общ}$.

Обычно, ее обозначают через $h_{гидр}$ (или α): $h_{гидр} = (n_{гидр}/n_{общ}) \cdot 100 \%$

Величина $h_{гидр}$ увеличивается с уменьшением силы, образующих соль кислоты или основания.

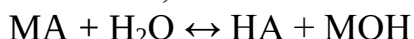
Степенью гидролиза называется число, показывающее, какая часть от общего количества соли гидролизована (т.е. превращена действием воды в соответствующие кислоту или основание). Обозначается h .

$$h_{гидр} = (C_h / C) \cdot 100\%$$

Степень гидролиза зависит от температуры и концентраций веществ, участвующих в гидролизе: степень гидролиза возрастает с увеличением температуры и разбавлением раствора (увеличением концентрации воды). Степень гидролиза соли тем выше, чем слабее кислота или основание, образующие соль. Факторы, влияющие на степень гидролиза:

1. с разбавлением гидролиз усиливается;
2. чем слабее кислота, соль которой подвергается гидролизу, тем сильнее гидролиз;
3. с повышением температуры гидролиз усиливается.

Константа гидролиза. Представим в общем виде процесс гидролиза соли, в котором в роли соли выступает – МА, а НА и МОН — соответственно, кислота и основание, которые образуют данную соль:



Применив закон действующих масс, запишем константу, соответствующую этому равновесию:

$$K = [HA] \cdot [MOH] / [MA] \cdot [H_2O]$$

Известно, что концентрация воды в разбавленных растворах, имеет практически постоянное значение, поэтому ее можно включить в константу

$$K \cdot [H_2O] = K_r,$$

тогда для константы гидролиза соли K_r будет иметь такой вид:

$$K_r = [HA] \cdot [MOH] / [MA]$$

По величине **константы гидролиза** можно судить о полноте гидролиза: чем больше ее значение, тем в большей мере протекает гидролиз.

Константа и степень гидролиза связаны соотношением:

$$K_r = C \cdot h^2 / (1 - h), \text{ моль/л}$$

где C – концентрация соли в растворе, h – степень гидролиза

Это выражение можно упростить, т.к. обычно $h \ll 1$, тогда

$$K_r = C \cdot h^2$$

Зная, константу гидролиза, можно определить **рН среды**:

$$K_r = [HA] \cdot [MOH] / [MA]$$

Концентрация образовавшейся кислоты равна концентрации гидроксид ионов, тогда

$$K_r = [OH^-]^2 / [MA]$$

Используя это выражение можно вычислить рН раствора

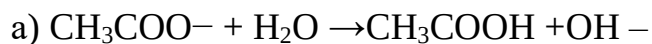
$$[OH^-] = (K_r \cdot [MA])^{1/2} \text{ моль/л}$$

$$[H^+] = 10^{-14} / [OH^-] \text{ моль/л}$$

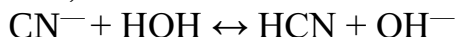
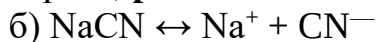
$$pH = -\lg[H^+]$$

Гидролиз солей можно представить, как поляризационное взаимодействие ионов и их гидратной оболочки. Гидролиз протекает тем полнее, сильнее поляризующее действие ионов. Возможны 4 случая протекания гидролиза:

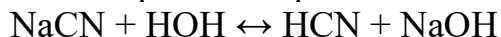
1. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием, например,



Такое соединение в растворе образует слабо поляризующие катионы и средне поляризующие анионы. Гидролиз протекает **по аниону**, и в его результате создается щелочная среда, **pH > 7**:



$\text{Na}^+ + \text{HOH} \leftrightarrow$ реакция практически не идет



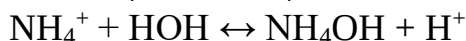
Константа гидролиза и константа диссоциации кислоты связаны зависимостью:

$$K_{\text{г}} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{к-ты}}$$

Т.е. гидролиз соли протекает тем полнее, чем слабее образующая эту соль, кислота. Возможен **гидролиз соли**, образованной слабой многоосновной кислотой и сильным основанием.

Гидролиз соли сильной кислоты и слабого основания (гидролиз по катиону). Раствор имеет слабокислую среду, реакция протекает **обратимо**.

Такое соединение, при ионизации, образует катионы, способные к поляризации гидратной оболочки и анионы, которые их поляризуют слабо. Тогда **гидролиз** проходит **по катиону**, при этом среда носит кислый характер, т.е. **pH < 7**:



$\text{Cl}^- + \text{HOH} \leftrightarrow$ реакция практически не идет

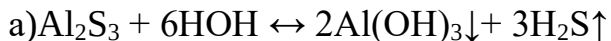


Для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, **константа гидролиза и константа диссоциации основания** связаны соотношением:

$$K_{\text{г}} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{осн}}$$

3. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой:

Такие соли, при ионизации образуют средне поляризующие катионы и анионы, поэтому гидролиз возможен как **по катиону**, так и **по аниону**. При этом относительная сила образовавшихся кислоты и основания, будут влиять на характер среды (слабокислая или слабощелочная, **pH ≈ 7**). Такого типа гидролиз протекает особо полно, обычно с образованием малорастворимого вещества:



Гидролиз по второй ступени протекает в ничтожной степени:



Понятно, что чем меньше сила основания, тем в большей степени протекает гидролиз.

4. Соль сильной кислоты и сильного основания не подвергается гидролизу, и раствор нейтрален. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой не подвергаются гидролизу. В этом случае, гидролиз практически не происходит, т.к. катионы и анионы, образующиеся в растворе

при диссоциации соли, слабо поляризуют гидратную оболочку. pH среды не изменяется ($\text{pH} \approx 7$):



$\text{Na}^+ + \text{HOH} \leftrightarrow$ реакция практически не протекает

$\text{Cl}^- + \text{HOH} \leftrightarrow$ реакция практически не протекает

Константа гидролиза по первой ступени связана с **константой диссоциации** основания по второй ступени, а **константа гидролиза** по второй ступени — с **константой диссоциации** основания по первой ступени:

$$K_{\text{Г1}} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{осн2}}$$

$$K_{\text{Г2}} = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{осн1}}$$

Поскольку первая константа диссоциации кислоты всегда больше второй, то первая константа гидролиза всегда больше, чем константа вторая гидролиза, так как первая константа диссоциации основания всегда больше второй

$$K_{\text{Г1}} > K_{\text{Г2}}$$

Отсюда следует, что по первой ступени, гидролиз всегда будет протекать в большей степени, чем по второй. Этому также способствуют ионы, которые образуются при гидролизе по первой ступени, они приводят к подавлению гидролиза по второй ступени, смещая равновесие влево.

Сравнивая величины $K_{\text{Г}}$ и $K_{\text{осн}}$ можно качественно определить **pH среды**. Так, если $K_{\text{Г}}$ намного больше $K_{\text{осн}}$, то среда **сильнокислая**, при $K_{\text{Г}}$ намного меньшей $K_{\text{осн}}$ — среда **слабокислая**, а если $K_{\text{Г}}$ и $K_{\text{осн}}$ сопоставимы, то — **среднекислая**.

Сравнивая величины $K_{\text{Г}}$ и $K_{\text{к-ты}}$, можно качественно определить **pH среды**. Так, если $K_{\text{Г}}$ намного больше $K_{\text{к-ты}}$, то среда **сильнощелочная**, при $K_{\text{Г}}$ намного меньшей $K_{\text{к-ты}}$ — среда **слабощелочная**, а если $K_{\text{Г}}$ и $K_{\text{осн}}$ сопоставимы, то — **среднещелочная**.

Константу гидролиза можно рассчитать, зная константы диссоциации кислоты и основания с помощью следующего соотношения:

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{H}_2\text{O}}/(K_{\text{к-ты}} \cdot K_{\text{осн}})$$

Влияние различных факторов на протекание гидролиза

Природа соли. Это видно из выражения для константы гидролиза.

Концентрация соли и продуктов реакции. В соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие должно смещаться вправо, при этом увеличивается концентрация ионов водорода (или гидроксид-ионов), что приводит к уменьшению степени гидролиза.

Температура. Известно, что гидролиз протекает с поглощением теплоты (эндотермическая реакция), поэтому согласно принципу

Ле-Шателье, при увеличении температуры равновесие сдвигается вправо, что ведет к росту **степени гидролиза**.

Амфотерность и его значение в анализе

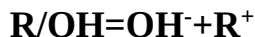
Кислородсодержащие кислоты и все основания рассматривают как продукт взаимодействия оксидов с водой и считают гидроксидами. Состав любого гидроксида можно выразить формулой



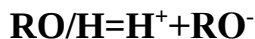
где R - центральный ион, а OH- гидроксид ион. Отнесение гидроксида к классу оснований или кислот зависит от типа диссоциации его молекул в водном растворе.

Полярные молекулы при растворении в воде диссоциируют по месту наиболее полярной связи. Например, в молекуле серной кислоты наиболее полярны связи O-H и диссоциация происходит с отщеплением катионов H⁺. В молекуле гидроксида аммония наиболее полярная связь O-NH₄ и соединение диссоциирует с образованием OH⁻. Катион H⁺ отщепляется тем легче, чем полярнее, связь между атомами водорода и остальной частью молекулы. Например, в водных растворах катионы водорода легко отщепляются от молекул HCl, труднее отщепляются от молекул CH₃COOH и практически не отщепляются от молекул этанола.

Все основания диссоциируют с отщеплением гидроксид ионов:

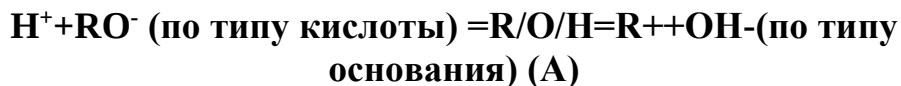


Так диссоциируют гидроксиды, у которых связь между центральным ионом и кислородом менее прочна, то есть, более полярна чем между кислородом и водородом в гидроксид ионе. Диссоциация по типу кислоты изображается схемой:



Так диссоциируют молекулы гидроксидов, у которых связь между кислородом и водородом более полярна и менее прочна, чем между центральным ионом R и кислородом.

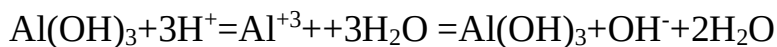
Амфотерные гидроксиды совмещают в себе свойства кислот и оснований. Они взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями, образуя соль и воду. Молекулы их диссоциируют по типу основания и по типу кислоты:



У амфотерных гидроксидов связь между ионом R и кислородом также непрочна, как и между кислородом и водородом, полярность этих связей примерно одинакова. К амфотерным электролитам относят: Zn(OH)₂, Pb(OH)₂, Al(OH)₃. Из уравнения (A) видно, что в кислых растворах ионы OH⁻ будут связываться, вследствие чего равновесие сместится в прямом направлении и будут преобладать катионы R⁺. И наоборот, в щелочной среде равновесие смещается в обратном направлении, преобладают анионы RO⁻. Следовательно, чтобы превратить ионы RO⁻ в катионы R⁺, раствор следует подкислить. При подщелачивании процесс пойдёт в сторону образования ионов RO⁻. Следовательно это реакция обратима. При увеличении концентрации ионов H⁺

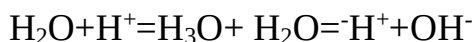
концентрация катионов R^+ растёт, а концентрация анионов RO^- снижается. Относительное число катионов и анионов в растворе амфолитов зависит от pH среды.

При растворении амфотерных гидроксидов в щелочах получают гидрокомплексы.



Следовательно, при избытке кислоты алюминий существует в виде катионов, а при избытке щёлочи в виде анионов. Поэтому чтобы перевести гидрокомплекс в катионы алюминия раствор надо подкислить, а чтобы перевести катион алюминия в анион, раствор следует сильно подщелочить.

Амфотерна также вода, которая может как присоединять, так и терять протоны.



Амфотерность гидроксидов широко используют для разделения смеси Ионов, а также при выполнении отдельных реакций на цинк алюминий хром и другие ионы. Так, Отделение алюминия хрома и цинка от остальных катионов третьей группы основано на различном характере гидроксидов. Сначала при действии гидроксида натрия все катионы третьей группы осаждаются в виде гидроксидов, но при добавлении избытка щёлочи гидроксиды алюминия хрома и цинка растворяются.

Комплексные соединения, константа устойчивости и их значение в анализе

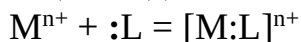
Комплексные соединения – это соединения, состоящие из иона металла, обладающего вакантными орбиталями, и частиц с неподелёнными парами электронов.

Основными признаками комплексного соединения является:

- наличие координационной связи;
- сохранение структуры в растворе;
- частичная диссоциация.

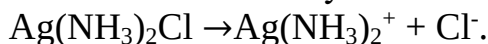
Примеры комплексных соединений, уже упоминавшихся нами в разделе: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $Na[Fe(SCN)_4]$ и др.

Образование комплекса в общем виде можно представить уравнением:



где M^{n+} -центральный ион металла, он называется комплексообразователь; L-лиганд.

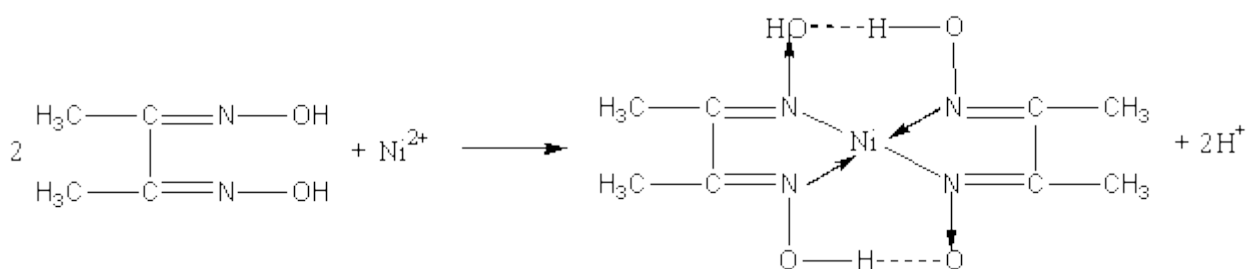
Комплексные соединения – это частицы, образованные двумя или большим числом более простых частиц (ионов, молекул), способных к самостоятельному существованию в растворе. Молекулы комплексных соединений состоят, как правило, из внешней и внутренней сфер. Диссоциация по внешней сфере протекает в большинстве случаев полностью, например:



Внутренняя сфера комплексного иона или молекулы состоит из одного или нескольких центральных атомов или ионов (комплексообразователей), вокруг которых координируются ионы или молекулы (лиганды). Координационное число показывает, сколько лигандов непосредственно связано с комплексообразователем. Диссоциация комплексных соединений по внутренней сфере идет ступенчато, каждая стадия характеризуется своей ступенчатой константой, процесс диссоциации внутренней сферы комплексной частицы обратим. Константа диссоциации комплексных частиц называется *константой нестойкости* (K_n), а обратная ей величина – *константой устойчивости* (β).

По составу и строению комплексные соединения можно разделить на несколько типов, среди которых наиболее часто встречаются следующие:

- 1) ацидокомплексы – соединения, в которых роль лигандов выполняют кислотные остатки, например: $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $Na_3[FeF_6]$;
- 2) гидроксокомплексы – соединения, в которых роль лигандов принадлежит ионам гидроксила, например: $Na_3[Al(OH)_6]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$;
- 3) аммиакаты – комплексные соединения, в состав которых входят молекулы аммиака, например: $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$;
- 4) аквакомплексы – соединения, содержащие во внутренней сфере молекулы воды, например: $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[Co(H_2O)_6]Cl_3$;
- 5) внутрикомплексные соединения, например:



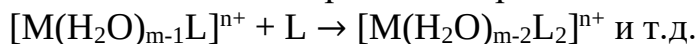
Комплексные соединения применяются в анализе для обнаружения ионов, «маскировки», растворения и образования осадков, для количественного определения веществ (методы комплексонометрического титрования, спектрофотометрические методы и др). Для грамотного использования реакций комплексообразования химик должен уметь количественно охарактеризовать все процессы, которые протекают в исследуемой равновесной системе.

Центральный ион может взаимодействовать с несколькими лигандами, образуя ковалентные связи. Более точно уравнение образования комплексного соединения следовало бы записать так:



т.е. лиганд замещает одну или несколько молекул воды (растворителя), окружающие катион металла.

Можно представить дальнейшее протекание реакции



Центральный атом с окружающими его лигандами образуют внутреннюю сферу комплекса ML_n . Помимо лигандов в состав комплекса могут входить другие частицы X, непосредственно не связанные с центральным атомом. Частицы X образуют внешнюю сферу комплекса. Центральный атом координирует лиганды, геометрически правильно располагая их в пространстве. Поэтому комплексные соединения часто называют координационными.

Основной характеристикой центрального атома является координационное число (КЧ). **Координационное число** – число лигандов, содержащих один донорный атом, во внутренней сфере комплекса.

Таблица 7.1.

Координационное число определяет конфигурацию комплекса: КЧ	Конфигурация комплекса
2	линейная
3	равносторонний треугольник
4	плоский квадрат или тетраэдр
6	равносторонний пятиугольник, октаэдр или плоский шестиугольник
7	семиугольник
8	куб или равносторонний восьмиугольник

Основной характеристикой лигандов является дентатность.

Дентатность – способность лиганда к образованию координационной связи, или количество связей, которые лиганд способен образовать с центральным атомом.

Различают лиганды:

- монодентатные (образуют одну связь): NH_3 , CO , Cl^- , CN^- , H_2O , OH^- , F^- и др.;

- полидентатные (способны к образованию двух связей и более):
– C_2O^{2-} , SO^{2-} , CO^{2-} .

Полидентатные лиганды при реакции с ионом металла обычно образуют координационные соединения, содержащие цикл – замкнутую группировку атомов. Нередко в молекуле координационного соединения насчитывается два, три и более циклов. Координационные соединения с одним или несколькими циклами стали называть хелатными или просто **хелатами**. В этой терминологии нашла отражение несложная аналогия полидентатного лиганда с клешней краба, прочно захватывающей ион металла при образовании координационного соединения.

Различают кинетическую и термодинамическую устойчивость комплексов.

1. Кинетическая устойчивость определяется скоростью обмена лигандов во внутренней сфере комплекса. В зависимости от скорости обмена комплексы делят на инертные и лабильные.

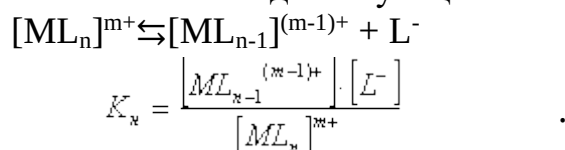
2. Термодинамическая устойчивость определяется энергией связи иона-комплексобразователя с лигандом и выражается константой равновесия реакции комплексообразования (константа устойчивости β).

По значению константы устойчивости с помощью уравнения изотермы реакции нетрудно рассчитать стандартную энергию Гиббса образования комплекса:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta$$

Эта величина является энергетической характеристикой реакции образования комплексных соединений. Образование устойчивых комплексов связано со значительным (по абсолютной величине) изменением свободной энергии. Для мало прочных комплексов это изменение невелико. Т.е. константа устойчивости – это наиболее объективная количественная характеристика устойчивости комплекса или, посуди, энергии химической связи между частицами, образующими комплекс.

Расчет равновесных концентраций в растворах комплексных соединений проводится на основании закона действующих масс. Для реакции



Если же рассматривать процесс диссоциации комплексного иона полностью до простых частиц или ионов, тогда необходимо использовать суммарную константу диссоциации (нестойкости комплексного иона), которая равна произведению ступенчатых констант:

$$[ML_n]^{m+} \rightleftharpoons M^{(m-n)+} + nL^-$$

$$K = \frac{[M^{(m-n)+}] \cdot [L^-]^n}{[ML_n]^{m+}} ,$$

где $K = K_1 K_2 \dots K_n$.

Алгоритм расчета равновесных концентраций в растворах комплексных соединений следующий:

1. Приводим уравнение диссоциации комплексного соединения по внешней сфере.
2. Записываем уравнение диссоциации комплексного иона.
3. Указываем начальную и равновесные концентрации всех частиц.
4. Составляем уравнение закона действующих масс, подставляем значение равновесных концентраций и проводим их расчет.

Прочность комплексного соединения характеризуется *константой нестойкости* (константой равновесия диссоциации комплексного иона) или обратной ей *константой устойчивости*. Чем больше величина константы нестойкости, тем сильнее комплексный ион диссоциирует в растворе и тем менее он устойчив. Исходя из значений констант нестойкости комплексов можно вычислять концентрации простых ионов, присутствующих в растворах комплексных солей. Это необходимо для выбора условий осаждения из раствора определяемого иона.

Факторы, влияющие на комплексообразование

Устойчивость комплексных соединений в растворе зависит от ряда факторов.

1. Природа иона металла и лиганда. Наиболее важными характеристиками **центрального иона**, от которых зависит устойчивость, являются его *заряд, радиус и структура электронной оболочки*. Комплекс тем прочнее, чем меньше радиус катиона и больше его заряд. Это утверждение справедливо в основном для катионов с электронной структурой инертного газа, например, Al^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} и др. На устойчивость комплексов, образованных ионами, электронная оболочка которых отличается от оболочки благородных газов, кроме заряда и радиуса влияет поляризация, а также образование σ - и π -связей между центральным ионом и лигандом. Вклад последних часто является решающим.

Небольшие ионы с высоким зарядом и низкой поляризуемостью Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} образуют прочные комплексы с лигандами, в которых донорными атомами будут O,O; сильно поляризующиеся ионы большого размера (Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+}) – с лигандами, имеющими в качестве донорных атомов S,S, N,S. Речь здесь идет именно о преимущественном взаимодействии, т.е. вовсе не исключено взаимодействие с другими лигандами, оно также происходит, но с меньшим эффектом.

С точки зрения **природы лиганда** устойчивость комплексов центрального иона с одноатомным лигандом зависит от его *заряда, радиуса, электронной структуры*. Например, размер лиганда обуславливает стерические препятствия при образовании комплексов. Так, Al^{3+} образует ионы $[\text{AlF}_6]^{3-}$, но не образует таких комплексов с другими галогенид-ионами. Аналогично, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и $[\text{PF}_6]^-$.

В случае комплексов с многоатомными лигандами устойчивость зависит, кроме того, от природы атомов, непосредственно взаимодействующих с центральным ионом, от геометрических и других особенностей строения лигандов. В частности, еще одним фактором, обуславливающим прочность комплексов, является их способность к образованию дополнительных связей с центральным ионом. d-Электрон из центрального поля иона металла переносится на свободную молекулярную орбиталь лиганда. Металл должен быть в низшей степени окисления и должна

существовать свободная орбиталь у лиганда, содержащая цепь сопряженных двойных связей, присоединенных к донорному атому.

2. Влияние концентрации компонентов. Образование комплексов обычно проходит ступенчато, поэтому в растворе всегда присутствует набор частиц, от свободного иона металла до различных комплексов. Из выражения константы устойчивости видно, что чем больше концентрация лиганда, тем меньше концентрация несвязанного в комплекс свободного металла. Концентрация имеет особое значение для малоустойчивых комплексных соединений, например, для комплекса Co^{2+} с SCN^- -ионами. При идентификации ионов кобальта с использованием этой реакции применяют 5-10 – кратный избыток роданида. Кроме того, используют добавку органического растворителя (спирт, ацетон), которые подавляют диссоциацию комплекса и способствуют дегидратации активных ионов кобальта. $\lg\beta_4$ в воде составляет 1,8, а в ацетоне $\lg\beta_4 = 13,72$.

3. Влияние pH. Если речь идет о комплексах, в состав которых входят анионы сильных кислот, то повышение кислотности практически не оказывает никакого влияния на процесс комплексообразования, т.к. сильные кислоты в водных растворах практически полностью. Увеличение pH может привести к гидролизу ионов- комплексообразователей, хотя гидролиз будет протекать в меньшей степени. Поэтому реакции комплексообразования проводят в кислой среде. Для комплексов, в состав которых входит анион слабой кислоты, уменьшение pH приводит к разрушению комплекса.

4. Влияние температуры. При нагревании в молекулах, обладающих относительно большим запасом колебательно-вращательной энергии, происходит усиление внутримолекулярных взаимодействий. Это приводит к увеличению интенсивности окраски некоторых комплексных соединений, например, сульфосалицилатный комплекс Fe(III) , фосформолибденовая кислота $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$.

Лекция №7

Окислительно-восстановительные реакции в анализе. Уравнение Нернста. Нормальный стандартный потенциал и его определение с помощью гальванического элемента. Константа устойчивости окислительно-восстановительных реакций и ее взаимосвязь со стандартным потенциалом, ее значение в анализе.

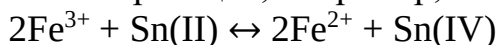
План:

1. Окислительно-восстановительные реакции в анализе.
2. Уравнение Нернста. Нормальный стандартный потенциал и его определение с помощью гальванического элемента.
3. Константа устойчивости окислительно-восстановительных реакций и ее взаимосвязь со стандартным потенциалом, ее значение в анализе.

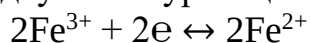
Ключевые слова: окислитель, восстановитель, устойчивость, электрон, протон, полуреакция, электрохимический.

Химические реакции, при которых электроны переходят от одних атомов или ионов к другим, называют окислительно-восстановительными. При окислении степени окисления элементов увеличивается, а при восстановлении уменьшается. Процессы потери и приобретения электронов неразрывно связаны друг с другом. Вещества, атомы которых входе реакции приобретают электроны, называют *окислителями*. И наоборот, вещества атомы которых теряют электроны, являются *восстановителями*.

Окислительно-восстановительные реакции происходят с переносом электронов, т.е. сопровождаются изменением степени окисления элемента. При этом восстановители окисляются, отдают электроны. Окислители – восстанавливаются, принимают электроны. Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем, т.е. окислительно- восстановительная реакция, например,:



может быть представлена двумя полуреакциями:



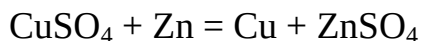
полуреакция восстановления, в ходе которой окислитель (ионы железа) переходит из своей окисленной формы в восстановленную;



полуреакция окисления, в ходе которой восстановитель (ионы олова) переходит из своей восстановленной формы в окисленную.

Количественно окислительно-восстановительные реакции характеризуют, так называемыми, окислительно-восстановительным потенциалами, Выражаемая в вольтах.

Если же процессы окисления и восстановления пространственно разделить, то любую окислительно-восстановительную реакцию можно использовать для получения электрической энергии. Такие устройства называют химическими источниками тока (ХИТ). Простейший ХИТ – гальваническая ячейка – представляет собой сосуды, в которых два электрода, помещенные в раствор соответствующих электролитов, соединены солевым мостиком (проводником второго рода *), представляющим собой стеклянную трубку, заполненную раствором такого электролита, катионы и анионы которого характеризуются одинаковой подвижностью. При замыкании внешней цепи проводником первого рода начинается окислительно-восстановительная реакция, о чем свидетельствует возникновение электродвижущей силы (ЭДС). (В проводниках второго рода носителями заряда служат ионы, в отличие от электронов в проводниках первого рода.)
Реакция



в электрохимическом варианте является основой гальванического элемента, схема которого $(-) \text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}(+)$ отражает современную

систему обозначений для гальванических элементов. Слева записывается анод $Zn|Zn^{2+}$, на котором возникает избыток электронов и происходит процесс окисления – отрицательный полюс (–). Справа – катод $Cu^{2+}|Cu$ – электрод с недостатком электронов, положительный полюс (+). Одна вертикальная черта изображает фазовый раздел между металлом и раствором электролита. Двойная вертикальная линия отделяет анодное пространство от катодного. Система, состоящая из металла, погруженного в раствор электролита, называется **электродом**, то есть электроды в электрохимии – это системы из двух токопроводящих тел: проводников 1 и 2 рода. Абсолютное значение разности потенциалов на границе двух фаз разной природы металл-электролит измерить нельзя, однако можно измерить разность потенциалов двух различных электродов.

Уравнение Нернста. Нормальный стандартный потенциал и его определение с помощью гальванического элемента

Значения электродных потенциалов определяются относительно некоторого электрода, потенциал которого условно принят за нулевой.

Таким эталонным электродом выбран водородный в стандартных условиях.

Учитывая, что для стандартного водородного электрода активности ионов H^+ и газа H_2 равны 1, а

$$\Delta G = -n F E,$$

после преобразования получим уравнение Нернста для электродного процесса:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Окисл.]}{[Восст.]}$$

где E_0 - стандартный потенциал редокс-системы;

R -универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль К);

T -абсолютная температура, К;

F -постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль;

n - число электронов, принимающих участие в электродной реакции;

Активность атомов в электроде из чистого металла принимается равной единице. Если же она отличается от единицы, то ее включают в E° , который в этом случае называется формальным электродным потенциалом. Формальный электродный потенциал отличается от стандартного и тем, что при его использовании в уравнение Нернста вместо активности иона металла в растворе подставляют концентрацию.

Если в уравнение Нернста вместо стандартных электродных потенциалов подставить формальные потенциалы, то наблюдается лучшее соответствие рассчитанных и экспериментально найденных величин потенциалов при условии, что концентрация раствора электролита приблизительно равна той концентрации, при которой измерен формальный потенциал.

Гальванический элемент. Измерить электродный потенциал на металле в водном растворе экспериментально невозможно, так как для этого необходимо создать электрохимическую систему, включающую в себя два электрода, каждый из которых обладает собственным электродным потенциалом, поэтому составляют электрохимические системы — гальванические элементы, позволяющие определять сравнительную величину электродного потенциала.

Электрохимическая система состоит из двух электродов — **анода** и **катода**, соединенных друг с другом внутренней и внешней цепью. Роль **внутренней** цепи выполняет электролит, **внешней** — металлический проводник, соединяющий электроды. Различают два типа электрохимических систем — **электролизеры** и **гальванические элементы**. Рассмотрим особенности гальванических элементов.

Гальваническим элементом называется прибор (устройство), состоящий из катода, анода, внешней и внутренней цепи, в котором энергия химической реакции превращается в электрическую энергию. (рис.8.1.)

Анод — электрод, на котором реализуется реакция окисления; в гальваническом элементе заряжен **отрицательно**.

Катод — электрод, на котором осуществляется реакция восстановления; в гальваническом элементе заряжен **положительно**.

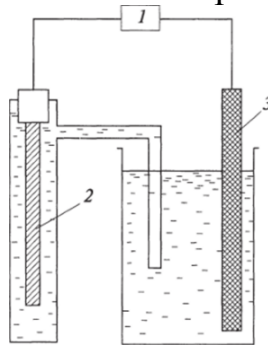


Рис. 1. **Схема гальванического элемента для определения потенциала с помощью электрода сравнения:**

- 1 — потенциометр;
- 2 — электрод сравнения (хлорсеребряный и др.);
- 3 — рабочий электрод молекулярный водород, за счет чего возникает подобие твердого водорода).

Формула в ионном виде: $\text{Pt} \parallel \text{H}_2 | 2\text{H}^+ \text{ дн} = 101,3 \text{ кПа};$

$(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л};$ в молекулярном виде: $\text{Pt} \parallel \text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4$

Гальванический элемент позволяет определить электродвижущую силу ЭДС, которая характеризует возможность протекания электрохимических реакций. Величина ЭДС определяет восстановительную активность металла. ЭДС рассчитывают по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$$

где $E_{\text{к}}$ — потенциал катода; / $E_{\text{а}}$ — потенциал анода. Электрохимический процесс возможен, если ЭДС **больше нуля**. Для получения сравнимых значений величин электродных потенциалов были

созданы электроды сравнения. Базисным электродом сравнения является нормальный водородный электрод (н. в. э.).

Нормальным водородным электродом называется система, состоящая из платинированной платиновой пластинки, помещенной в сосуд с серной кислотой, при этом активность катионов водорода равна 1 ($pH = 0$); через кислоту барбатирует («пробулькивает») очищенный молекулярный водород под давлением, равным одной атмосфере.

Схема нормального водородного электрода изображена на рис. 8.2. Разность потенциала на границе раздела фаз принята равной **нулю**. Платинированная платина — металлическая платиновая пластинка, покрытая слоем сильно измельченной платины — платиновой черни.

Водородный электрод представляет собой стакан, заполненный 1,25 М раствором соляной кислоты или 1 н H_2SO_4 . Активность ионов водорода в растворе, $a(H^+) = 1$ моль/л. В раствор HCl опущен электрод из платины (обозначен цифрой 1), покрытый мелкодисперсной платиной («чернью»). В стакан пропускают газообразный водород (стрелки) под давлением 1 атм (101,3 кПа). Платиновая чернь хорошо адсорбирует газообразный водород.

На электроде происходит реакция



Возникает потенциал окислительно-восстановительной пары $2H^+/H_2$, который условно принят за нуль.

Если составить гальванический элемент (или собрать электрохимическую ячейку) из водородного электрода и электрода, составляющую какую-либо окислительно-восстановительную пару, то э.д.с. такого элемента служит количественной оценкой окислительно-восстановительной способности пары.

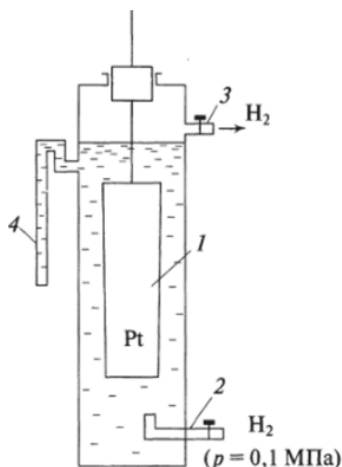


Рис. 2. **Схема нормального водородного электрода:**

1- платинированная платиновая пластинка; 2-стеклянная трубка для подачи водорода; 3- трубка для отвода избытка водорода; 4-трубка, заполненная электролитом для соединения с другим электродом

Существуют и другие электроды сравнения — каломельный, хлорсеребряный и др. Для характеристики электрохимических потенциалов используют стандартные электродные потенциалы, для чего составляют гальванические элементы и измеряют их ЭДС при $T = 298 \text{ K}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$ и $c = 1 \text{ моль/л}$ ионов в растворе.

Стандартным электродным потенциалом называется ЭДС гальванического элемента, образованного н. в. э. и электродом из данного металла, помещенного в раствор собственной соли, в котором активность катионов данного металла составляет 1 моль/л при $T = 298 \text{ K}$ (схема гальванического элемента изображена на рис. 8.3).

Стандартные электродные потенциалы сведены в ряд и называются электрохимическим рядом напряжений, в него входит водород.

Например, если хотят измерить потенциал пары Zn^{2+}/Zn , то собирают электрохимическую цепь (рис. 8.3.).

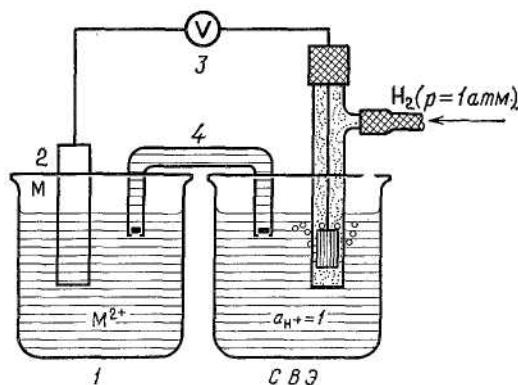
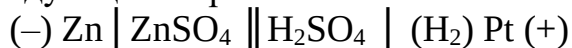


Рис. 3. Электрохимическая ячейка:

1 – раствор соли Zn^{2+} (M^{2+}); 2 – металлический цинк (M); 3 – устройство для измерения напряжения; 4 – солевой мостик или электролитический ключ (насыщенный раствор KCl в агар-агаре), который обеспечивает электрический контакт между двумя сосудами и предотвращает прямое взаимодействие содержимого обоих полуэлементов; СВЭ – стандартный водородный электрод

Редокс потенциал, измеренный в стандартных условиях относительно водородного электрода, называется **стандартным или нормальным потенциалом** и обозначается E° . Его величина для температуры 25°C приведена в справочнике.

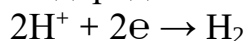
Схематично собранный гальванический элемент согласно решению ИЮПАК записывают следующим образом:



Формулы веществ, находящихся в одном растворе, записывают через запятую, а границу между электродом и раствором или между разными растворами обозначают вертикальной чертой. Двойная вертикальная черта показывает, что так называемый диффузный потенциал, возникающий на поверхности раздела растворов разного состава, сведен к минимуму или элиминирован с помощью солевого мостика.

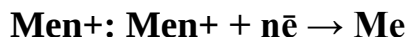
На аноде происходит растворение цинковой пластинки: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$

На катодe – восстановление водорода:

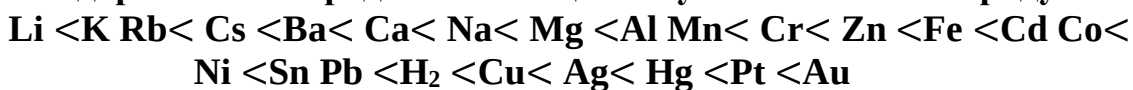


Электрохимический ряд активности металлов

Электрохимический ряд активности металлов (ряд напряжений, ряд (вытеснения) Бекетова, ряд стандартных электродных потенциалов) — последовательность, в которой металлы расположены в порядке увеличения их стандартных электрохимических потенциалов E^0 , отвечающих полуреакции восстановления катиона металла



Стандартные электродные потенциалы увеличиваются в ряду:



Электрохимический ряд напряжений — ряд металлов, включающий в себя водород, которые расположены в порядке возрастания положительного значения стандартного электродного потенциала.

Чем положительнее стандартный потенциал металла, тем менее активным *восстановителем* он является в водной среде и более активным *окислителем* является его катион. Так, атом меди является менее активным восстановителем ($E_0 = +0,64$ В), чем атом цинка ($E_0 = -0,76$ В), а катион меди — более активным окислителем, чем катион цинка. Электрохимический ряд напряжений применим *только* для процессов, протекающих в *водной* среде. Используя ряд напряжений, учитывают правило: металл может вытеснять из водного раствора соли только те металлы, которые имеют большее положительное значение стандартного электродного потенциала, чем таковые для вытесняющего металла. Так, железо может вытеснять медь из растворов ее солей, а медь — не может.

Константа устойчивости окислительно-восстановительных реакций и ее взаимосвязь со стандартным потенциалом, ее значение в анализе

Выше было указано, что электродный потенциал полуэлемента несколько изменяется в зависимости от концентрации ионов в растворе. Если записать уравнение электродной полуреакции в общем виде следующим образом:

Окисленные частицы $+ze^- \rightarrow$ восстановленные частицы
то соотношение между концентрацией и электродным потенциалом определяется уравнением Нернста

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[\text{Окисленные частицы}]}{[\text{Восстановленные частицы}]} \right)$$

где R - молярная газовая постоянная,

T - абсолютная температура,

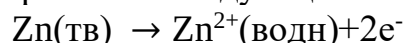
z-число электронов, присоединяемых к окисленным частицам при образовании восстановленных частиц;

F- заряд одного моля электронов (Фарадей),

E- стандартный электродный потенциал;

ln-натуральный логарифм.

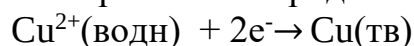
Применим уравнение Нернста, в качестве примера, к гальваническому элементу Даниэля. Как было показано выше, на левом электроде элемента Даниэля протекает следующая полуреакция:



Окисленными частицами являются ионы 5- а восстановленными – атомы -6. Для этого электрода уравнение Нернста записывается так:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}]$$

Уравнение полуреакции на правом электроде имеет вид



Для этого электрода уравнение Нернста таково:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}]$$

Эти два уравнения Нернста можно скомбинировать, и в результате получится соотношение, определяющее зависимость 7- гальванического элемента от концентрации ионов в каждом из полуэлементов. Поскольку

$$E_{\text{ист}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

нетрудно видеть, что

$$\begin{aligned} E_{\text{ист}} &= E_{\text{ист}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln ([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]) = \\ &= E_{\text{ист}}^{\circ} + \frac{2,303 RT}{2F} \lg ([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]) \end{aligned}$$

(Напомним, что 8). Когда окислительно-восстановительная реакция, протекающая в элементе Даниэля, достигает положения равновесия, 9- этого источника тока становится равной нулю. Это позволяет записать

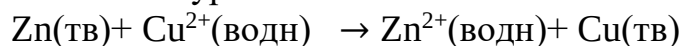
$$0 = E_{\text{ист}}^{\circ} + \frac{2,303 RT}{2F} \lg ([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}])_{\text{eq}}$$

Следовательно,

$$E_{\text{ист}}^{\circ} = -\frac{2,303RT}{2F} \lg ([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}])_{\text{eq}} =$$

$$= \frac{2,303RT}{2F} \lg ([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])_{\text{eq}}$$

Равновесие окислительно-восстановительной реакции, протекающей в элементе Даниэля, описывается уравнением



Константа этого равновесия определяется выражением

$$K_c = ([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])_{\text{eq}}$$

Подставляя это выражение в полученное выше уравнение, получим

$$E_{\text{ист}}^{\circ} = \frac{2,303RT}{2F} \lg K_c$$

При стандартных условиях коэффициент 10 численно равен 0,059 В. Это позволяет записать

$$E_{\text{ист}}^{\circ} = \frac{0,059}{2} \lg K_c$$

Таким образом, мы получили уравнение, которое связывает стандартную э.д.с. элемента Даниэля с константой равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом элементе. Аналогичные уравнения можно вывести и для других окислительно-восстановительных реакций. На использовании подобных уравнений основан простой способ нахождения констант равновесия окислительно-восстановительных реакций путем экспериментального определения стандартных электродных потенциалов.

Например, для элемента Даниэля стандартная э.д.с. равна 1,10 В. Значит,

$$1,10 \text{ В} = \left(\frac{0,059 \text{ В}}{2} \right) \cdot (\lg K_c)$$

Отсюда находим

$$K_c = 10^{37,3}$$

Большое численное значение константы равновесия указывает на то, что реакция протекает практически до полного завершения.

8.5. Факторы, влияющие на величину редокс-потенциала

1. Влияние электростатических взаимодействий. $E^{0\Box}$ – формальный потенциал, который зависит от ионной силы раствора.

2. Температура. Из уравнения Нернста видно, что чем выше температура, тем больше величина потенциала.

3. Влияние рН. Если в окислительно-восстановительной реакции участвуют ионы водорода (например, если *Ox* или *Red* представляют собой кислородсодержащие соединения, кислоты или основания), то они могут влиять на направление реакции и константу равновесия.

Лекция №8

Количественный анализ. Задачи количественного анализа и его классификация. Погрешности в анализе. Основы гравиметрического (весового) и объёмного способа анализов и их значение. Способы титрования. Расчетные формулы по определению разных видов концентрации. Стандартные и рабочие растворы. Требования, предъявляемые к ним. Теория индикаторов. Область изменения окрасок индикатора. Кривые титрования и выбор индикаторов.

План:

1. Количественный анализ. Задачи количественного анализа и его классификация.
2. Погрешности в анализе. Основы гравиметрического (весового) и объёмного способа анализов и их значение.
3. Способы титрования. Расчетные формулы по определению разных видов концентрации.
4. Стандартные и рабочие растворы. Требования, предъявляемые к ним.
5. Теория индикаторов. Область изменения окрасок индикатора. Кривые титрования и выбор индикаторов.

Ключевые слова: погрешность, гравиметрия, количественный, титрование, индикатор, кривые титрования, стандартный раствор.

Количественный анализ – это большой раздел аналитической химии и физико-химического анализа, позволяющий определить количественный (молекулярный или элементный) состав объекта. Количественный анализ получил широкое распространение.

Он применяется для определения состава руд (для оценки степени их очистки), состава почв, растительных объектов. В экологии методами количественного анализа устанавливают содержание токсинов в воде, воздухе, почве.

Основная задача количественного анализа – установление количественного (процентного или молекулярного) состава веществ. В зависимости от того, каким путем решается эта задача, выделяют несколько методов количественного анализа. Их существует три группы:

- Физические;
- Физико-химические;
- Химические.

Первые базируются на измерении физических свойств веществ – радиоактивности, вязкости, плотности и др. Самые распространенные физические методы количественного анализа – это рефрактометрия, рентгеноспектральный и радиоактивационный анализ.

В основе вторых лежит измерение физико-химических свойств определяемого вещества. К ним относятся:

1. Оптические -спектрофотометрия, спектральный анализ, колориметрия.
2. Хроматографические-газо-жидкостная хроматография, ионообменная, распределительная.
3. Электрохимические-кондуктометрическое титрование, потенциометрическое, кулонометрическое, электровесовой анализ, полярография.

В основе третьих в списке методов лежат химические свойства исследуемого вещества, химические реакции.

Химические методы разделяют на:

1. Весовой анализ (гравиметрия) – базируется на точном взвешивании.
2. Объемный анализ (титрование) – базируется на точном измерении объемов.

Погрешности в анализе

Погрешностью измерения называют отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины. Истинное содержание компонента в пробе неизвестно вследствие погрешности анализа. В практике вместо истинного используют так называемое действительное (достоверно установленное) содержание, равное среднему арифметическому нескольких параллельных определений.

Погрешности классифицируют:

1. По способу выражения:

-абсолютные

$$\Delta x_i = x_i - \mu,$$

где μ – действительное содержание анализируемого компонента в пробе;

-относительные

$$x_i = x - x_i / x * 100\%$$

2. По характеру проявления:

2.1. Систематические погрешности. Они остаются постоянными при повторных измерениях или закономерно изменяются. Знак ошибки не изменяется.

2.2. Случайные погрешности. При повторных измерениях они изменяются случайным образом.

2.3. Грубые промахи. Полученная погрешность существенно превосходит ожидаемую при данных условиях. Грубые промахи возникают вследствие грубых ошибок аналитика – потеря осадка при взвешивании, разливание раствора с осадком при фильтровании и т.д.

3. По способу обработки результатов параллельных определений:

-средние арифметические;

-средние квадратические.

Систематические погрешности. Их источники довольно многочисленны. По характеру проявления выделяют постоянные систематические погрешности, они сохраняют свое значение длительное время и встречаются наиболее часто. Прогрессивные систематические погрешности непрерывно возрастают или убывают.

Источники систематических погрешностей:

1. Инструментальные погрешности, связанные с использованием в анализе различных приборов. Применяемые в практике приборы характеризуются определенным классом точности, и часто удается снизить инструментальную погрешность определения при использовании приборов с более высоким классом точности. Источником инструментальной погрешности может быть

- непроверенные разновесы;
- некалиброванная мерная посуда;
- смещение призмы спектрофотометра;
- темновой ток фотоэлементов и т.д.

Эти погрешности можно существенно уменьшить введением поправок, которые находят при калибровке или сравнении полученных результатов с показаниями другого прибора, имеющего более высокий класс точности и заведомо меньшую инструментальную погрешность.

Проверка измерительных и иных приборов осуществляется метрологической службой на законодательной основе.

2. Методические погрешности (погрешности метода):

- растворимость осадка при промывании;
- неустойчивость фотометрируемых растворов во времени;
- реакция протекает не полностью и др.

3. Грязные реактивы.

4. Оперативные или субъективные погрешности, которые связаны с операциями, выполняемыми в ходе анализа, и зависят, главным образом, от квалификации аналитика. Если аналитик плохо различает цвета, то при титровании с цветными индикаторами он всегда будет перетитровывать растворы.

5. Погрешность предубеждения. При повторных определениях аналитик из двух равновероятных показаний прибора выберет то значение, которое находится ближе к предыдущему результату.

Систематические погрешности должны быть обнаружены и учтены в первую очередь, поскольку оценка случайной погрешности имеет смысл в отсутствие систематической погрешности или если она превышает систематическую.

Основы гравиметрического (весового) анализа и его значение

Наибольшее значение имеют гравиметрический и титриметрический. Их называют классическими методами химического количественного анализа.

Постепенно классические методы уступают свое место инструментальным. Однако они остаются самыми точными. Относительная погрешность этих методов всего 0,1-0,2%, а у инструментальных – 2-5%.

Гравиметрия. Сущность гравиметрического количественного анализа – это выделение интересующего вещества в чистом виде и его взвешивание. Выделение вещества чаще всего проводят осаждением.

Иногда определяемый компонент нужно получить в виде летучего вещества (метод отгонки). Так можно определить, например, содержание в кристаллогидратах кристаллизационной воды.

Методом осаждения определяют кремниевую кислоту при обработке горных пород, железо и алюминий при анализе горных пород, калий и натрий, органические соединения.

Аналитический сигнал в гравиметрии – масса.

Методика количественного анализа гравиметрией включает этапы:

1. Осаждение соединения, которое содержит интересующее вещество. Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется **осаждаемой формой**.

2. Фильтрация получившейся смеси для извлечения осадка от надосадочной жидкости.

3. Промывание осадка для устранения надосадочной жидкости и удаления с его поверхности примесей.

4. Высушивание при низких температурах для удаления воды или при высоких для перевода осадка в подходящую для взвешивания форму. Соединение, в виде которого производят взвешивание, называется **гравиметрической формой**.

5. Взвешивание получившегося осадка.

Недостатки гравиметрического количественного анализа – это длительность определения и не селективность (реагенты-осадители редко бывают специфичными). Поэтому необходимо предварительное разделение.

Рассмотрим методы осаждения более подробно. Вслед за растворением пробы или получением анализируемого раствора выполняются следующие операции (имеется в виду, что осаждается лишь один определяемый компонент):

При расчетах результатов анализа используют гравиметрический фактор или множитель, который обозначается буквой F и рассчитывается следующим образом:

$$F = a \cdot M_1 / b \cdot M_2$$

где M_1 – молекулярная масса определяемого вещества; M_2 – молекулярная масса гравиметрической формы; a и b – числа, необходимые для уравнивания числа молей вещества в числителе и знаменателе.

Например:

Таблица 9.1.

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	F

Cl	AgCl	$M_{\text{Cl}}/M_{\text{AgCl}} = 0,2774$
Fe	Fe_2O_3	$2M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,6994$
Ni	$\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	$M_{\text{Ni}}/M_{\text{Ni (HDm)}_2} = 0,2032$

Гравиметрические факторы (множители) приведены в справочниках по аналитической химии.

К осадкам в гравиметрии предъявляют ряд довольно жестких требований.

Требования к осаждаемой форме:

1. Малая растворимость, т.к. определяемый элемент должен выделяться в осадок количественно ($\text{ПР} < 1 \cdot 10^{-8}$).

2. Осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора и промывания. Желательно – крупнокристаллический осадок.

3. Осадок должен быть чистым.

4. Осаждаемая форма должна легко и полностью превращаться в гравиметрическую форму.

Требования к гравиметрической форме:

1. Точное соответствие ее состава химической формуле.

Однако многие осадки не удовлетворяют этим условиям. Например, Fe(OH)_3 содержит переменное количество воды и осадок надо прокалить до получения соединения вполне определенного состава:



2. Химическая устойчивость гравиметрической формы. Если гравиметрическая форма будет поглощать CO_2 или пары воды, окисляться и т.д., то невозможно будет вести расчет, и трудно будет работать.

Желательно, чтобы содержание определяемого элемента в гравиметрической форме было как можно меньшим. Т.е. чтобы молекулярная масса взвешиваемого соединения была как можно больше. Тогда ошибки при взвешивании или потери от растворимости осадка будут меньше.

Эти обе формы могут отличаться друг от друга. Например, для Fe^{3+} – осаждаемая форма Fe(OH)_3 , гравиметрическая форма – Fe_2O_3 . Для Ca^{2+} – осаждаемая форма $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гравиметрическая форма CaO . Переведение осаждаемой формы в гравиметрическую можно представить уравнением:



Для катионов Ba^{2+} осаждаемая форма и гравиметрическая форма совпадают – BaSO_4 .

Осадитель по возможности должен быть летучим веществом. Осадитель частично остается на осадке. Если осадитель летучее вещество, то не удаленная часть его при прокаливании улетучивается. Именно поэтому ионы Fe^{3+} осаждают действием NH_4OH , а не NaOH или KOH , ионы Ba^{2+} – действием H_2SO_4 , а не Na_2SO_4 , ионы Ag^+ – действием HCl , а не NaCl . При осаждении следует брать 1,5-кратный избыток осадителя.

Осадители могут быть неорганические и органические. Органические осадители предпочтительнее:

1. Растворимость хелатов очень мала.
2. Получаемые осадки чистые, почти все обладают кристаллической структурой.
3. Молекулярная масса осаждаемых соединений большая.

Расчеты при гравиметрическом методе. Результаты количественного анализа, проведенного гравиметрией, выражают в массовых долях (%). Для расчета необходимо знать массу навески исследуемого вещества – G , массу полученного осадка – m и его формулу для определения фактора пересчета F . Формулы для расчета массовой доли и фактора пересчета представлены ниже. Можно вычислить массу вещества в осадке, для этого используется фактор пересчета F .

Гравиметрический фактор – постоянная величина для данного исследуемого компонента и гравиметрической формы.

Титриметрический (объемный) анализ

Титриметрический количественный анализ – это точное измерение объема раствора реагента, который расходуется на эквивалентное взаимодействие с интересующим веществом. При этом концентрация используемого реагента устанавливается предварительно. Учитывая объем и концентрацию раствора реагента, рассчитывают содержание интересующего компонента.

Титриметрический анализ основан на точном измерении объемов растворов 2-х веществ, вступающих между собой в реакцию. В основе метода лежит **закон эквивалентов** – вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Название «титриметрический» происходит от слова «титр», которое обозначает один из способов выражения концентрации раствора.

Титр показывает, сколько грамм вещества растворено в 1 мл раствора.

Обозначается титр буквой T : $T_{(HCl)}$, $T_{(Na_2S_2O_3)}$, $T_{(Na_2CO_3)}$

Титрование – процесс постепенного доливания раствора с известной концентрацией к конкретному объему другого раствора. Его продолжают до момента, когда вещества прореагируют друг с другом полностью. Этот момент называют точкой эквивалентности и определяют по изменению окраски индикатора.

Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе:

1. Реакция должна протекать количественно, т.е. ее константа равновесия должна быть достаточно велика.
2. Реакция должна протекать с большой скоростью.
3. Реакция не должна осложняться протеканием побочных реакций.

4. Должен существовать способ определения окончания реакции, т.е. точки эквивалентности.

В соответствии с этими требованиями, а также по характеру химических реакций, лежащих в основе определения, титриметрические методы делят:

1. Кислотно-основный.
2. Окислительно-восстановительный.
3. Осадительный.
4. Комплексонометрический.

Основные понятия титриметрического анализа. В титриметрическом анализе используются следующие термины и понятия:

Титрант – раствор, который приливают. Его концентрация известна.

Титруемый раствор – жидкость, к которой приливают титрант. Его концентрацию нужно определить. В колбу обычно помещают титруемый раствор, а в бюретку – титрант.

Точка эквивалентности – тот момент титрования, когда число эквивалентов титранта становится равным числу эквивалентов интересующего вещества.

– Индикаторы – вещества, применяемые для установления точки эквивалентности.

Стандартные и рабочие растворы. Требования, предъявляемые к ним

Титранты бывают стандартные и рабочие.

Стандартные получают при растворении точной навески вещества в определенном (обычно 100 мл или 1 л) объеме воды или другого растворителя. Так можно приготовить растворы:

- Хлорида натрия NaCl .
- Дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
- Щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- Янтарной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

Требования к стандартным растворам:

1. Состав соединения должен строго соответствовать химической формуле. Оно либо выпускается промышленностью в высоко чистом состоянии, либо легко подвергается очистке простыми методами, например перекристаллизацией. Содержание примесей не должно превышать 0,05%, что примерно соответствует относительному стандартному отклонению при измерении массы навески.

2. Вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре; вещества гигроскопичные или легко окисляющиеся атмосферным кислородом или поглощающие диоксид углерода непригодны. Вещество не должно претерпевать изменения при высушивании. Поэтому первичные стандартные

вещество должно быть по возможности безводным и нелетучим. Можно использовать и кристаллогидрат, если его довести до определённой степени гидратации путем длительного выдерживания в атмосфере с постоянной относительной влажностью и затем сохранить эту степень гидратации во время взвешивания.

3. Вещество должно обладать по возможности большой молекулярной массой, чтобы уменьшить влияние неизбежной ошибки взвешивания.

В лабораторной практике стандартные растворы готовят, используя **фиксаналы**. Это определенное количество вещества (или его раствора), находящееся в запаянной ампуле. Такое количество рассчитано на приготовление 1 л раствора. Фиксанал может храниться долгое время, поскольку находится без доступа воздуха, за исключением щелочей, которые реагируют со стеклом ампулы.

Значительно сокращают время на приготовление титрованных растворов **фиксаналы**. Фиксаналы содержат в специальных ампулах точно известное количество вещества. Растворение или разбавление содержимого фиксанала в мерной колбе позволяет сразу получить титрованный раствор.

Ионная теория индикаторов

Индикаторы – вещества, которые меняют своё строение и физические свойства при изменении свойств среды. Индикаторы кислотно-основного титрования меняют строение и свойства при изменении pH среды. Для точного определения точки эквивалентности, то есть момента окончания титрования, необходим правильный выбор индикатора. Это вещества, изменяющие свой цвет, в зависимости от значения pH. Каждый индикатор изменяет цвет своего раствора при разном значении pH, называемом интервалом перехода.

У правильно подобранного индикатора интервал перехода совпадает с изменением pH в области точки эквивалентности, называемом скачком титрования. Для его определения необходимо построить кривые титрования, для чего проводят теоретические расчеты.

По химической природе кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые органические кислоты или основания, частично диссоциирующие в растворе. Т.е. в растворах индикаторы могут существовать в ионизированных и неионизированных формах. Это равновесие зависит от pH среды и характеризуется константой равновесия.



Ионизированная и неионизированная формы индикатора имеют различный цвет.

Например, для лакмуса HInd – красный, Ind⁻ - синего цвета. Изменение цвета индикатора при изменении pH ионная теория связывает со сдвигом равновесия диссоциации. С увеличением концентрации ионов водорода первое равновесие сдвигается влево, и раствор приобретает окраску HInd, при

уменьшении кислотности возрастает концентрация Ind^- и окраска раствора изменяется. В кислой среде лакмус красный, в щелочной – синий.

Равновесие $\text{HInd} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ характеризуется константой равновесия.

Хромофорная теория индикаторов.

Изменение цвета индикатора связано с существенным изменением его молекулярной структуры. Окраска соединения связана с наличием в его молекуле так называемых **хромофорных** групп. Присоединение или отщепление протона по этой теории вызывает перестройку молекулы индикатора, в результате которой появляются новые или исчезают существовавшие ранее хромофорные группы и таким образом происходит изменение цвета индикатора. Хромофорные группы – это группы, обычно содержащие двойные связи, которые обуславливают окраску органических молекул.

Ауксохромы сами не способны сообщать окраску соединению, но усиливают действия хромофоров, углубляя вызванную ими интенсивность окраски. Ауксохромы – OH , $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Изменение окраски индикатора происходит благодаря изомерному превращению в молекуле индикатора, т.е. состав один и тот же, а структура – другая. Причем это превращение – обратимое. Такая изомерия называется таутомерией. Если при таутомерной перегруппировке возникают (или исчезают) хромофорные группы, влияющие на окраску, то окраска индикатора изменяется.

Кривые титрования и выбор индикаторов

Способы фиксирования точки эквивалентности:

1. визуальные – с помощью индикаторов и без индикаторов;
2. с использованием физико-химических методов.

Для выбора метода обнаружения точки эквивалентности надо построить кривую титрования.

Кривая титрования – это графическое изображение зависимости какого-либо параметра системы, связанного с концентрацией определяемого иона, от объема, добавленного титранта. В кислотно-основном титровании этим параметром является pH , т.е. кривая титрования – это зависимость pH титруемого раствора от объема титранта.

Например. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием.

Рассчитаем и построим кривую титрования 100 мл 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH при комнатной температуре. Для простоты расчетов допустим, что объем раствора при титровании не изменяется, и разница между концентрацией и активностью ионов не существенна.

1. Добавлено 0 мл NaOH

В растворе 0,1 М раствор HCl . $\text{pH} = -\lg 0,1 = 1$

2.Добавлено 50 мл NaOH.

Оттитровано 50% кислоты. Ее концентрация уменьшилась наполовину и составляет 0,05 М HCl. $pH = -\lg 0,05 = 1,30$

3.Добавлено 90 мл NaOH. Осталось неоттитрованной 10 мл HCl из 100 мл. Концентрация HCl уменьшилась в 10 раз и стала

$$0,01. pH = -\lg 0,01 = 2.$$

4.Добавлено 99 мл NaOH. Остался 1 мл HCl из 100 мл. Концентрация кислоты уменьшилась в 100 раз. $pH = 3$

5.Добавлено 99,9 мл NaOH. По аналогии $pH = 4,0$

6.Точка эквивалентности – добавлено 100 мл NaOH. Произошла полная нейтрализация кислоты и в растворе присутствует только NaCl. $pH = 7$

7.После точки эквивалентности – добавлено 100,1 мл NaOH, т.е. избыток 0,1 мл 0,1 М раствора NaOH к 100 мл раствора с $pH = 7$.

С учетом разбавления рассчитаем концентрацию сильной щелочи по формуле

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$0,1\text{мл} \cdot 0,1\text{М} \cdot x = [\text{OH}] = 10^{-4}\text{М}$$

$$pOH = -\lg 10^{-4} = 4, \text{ тогда } pH = 14 - pOH = 10$$

Добавлено 101мл. Аналогичные расчеты дают значение $pOH = 3$, а $pH = 11$.

По этим данным строим кривую титрования в координатах $pH-V(\text{NaOH})$ (рис.9.1.).

Точка эквивалентности на кривой титрования совпадает с точкой нейтральности. Кривая симметрична относительно точки эквивалентности.

Резкое изменение pH в области точки эквивалентности называют скачком титрования.

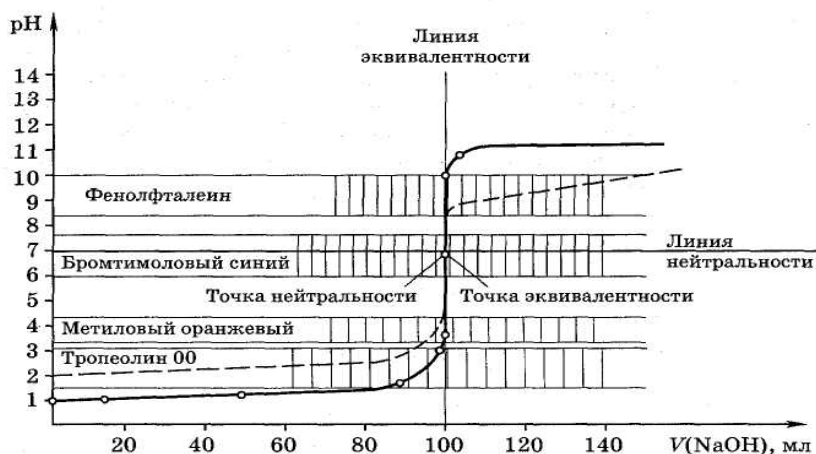


Рис. 9.1. Кривая титрования 100 мл 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH

Границы скачка устанавливаются в зависимости от требуемой точности титрования. Так, погрешность многих титриметрических методов не превышает $\pm 0,1\%$. Поэтому если задать точность титрования 0,1%, то скачок титрования – это изменение pH от состояния, когда раствор не до титрован на 0,1% к состоянию, когда он на 0,1% перетитрован. В этом случае скачок титрования составляет 6 единиц pH (от pH 4 до pH 10).

Если допустимая погрешность анализа составляет $\pm 1\%$, то скачком титрования можно считать изменение pH от недотитрованного на 1% раствора до перетитрованного на эту величину (в этом случае скачок длится от pH 3 до pH 11, т.е. составляет 7 единиц pH). Расчеты pH показывают, что величина скачка титрования зависит от концентрации реагирующих веществ. Чем меньше концентрация реагентов, тем меньше скачок титрования. На рис. 10.1 пунктиром нанесена кривая титрования 100 мл 0,01 М раствора HCl раствором NaOH такой же концентрации. Скачок титрования в этом случае составляет только 4 единицы pH. Повышение температуры вызывает увеличение ионного произведения воды, и это тоже уменьшает скачок титрования. Причем ветвь кривой титрования до точки эквивалентности при всех температурах остается практически без изменений, в то время как ветвь после точки эквивалентности пойдет ниже.

Кривая титрования сильного основания сильной кислотой рассчитывается аналогично и представляет собой зеркальное изображение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием.

Некоторые растворы невозможно приготовить с точной концентрацией. Например, концентрация перманганата калия и тиосульфата натрия изменяется уже при растворении за счет их взаимодействия с парами воды.

Как правило, именно эти растворы нужны для определения количества искомого вещества. Раз их концентрация неизвестна, ее нужно определить перед титрованием. Данный процесс называют стандартизацией.

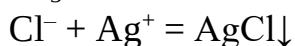
Стандартизация необходима для растворов:

- Кислот – серной, соляной, азотной.
- Щелочей.
- Перманганата калия.
- Нитрата серебра.

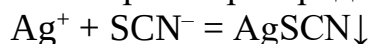
Приемы титриметрического анализа

Прямое титрование – определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом.

Обратное титрование. К анализируемому раствору сначала добавляют заведомый избыток титрованного раствора. Например, при осадительном аргентометрическом титровании к анализируемому раствору вначале добавляют избыток раствора AgNO_3 :

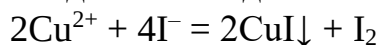


Остаток AgNO_3 оттитровывают раствором роданида аммония

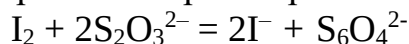


Титрование заместителя (или титрование по замещению).

К определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия оттитровывают рабочим раствором титранта. Например, при иодометрическом определении меди – это иод:



Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Расчеты в титриметрическом анализе

Если точка эквивалентности верно определена, титрант и титруемое вещество прореагируют в эквивалентном количестве, то есть количество вещества титранта (n_1) будет равно количеству титруемого вещества (n_2): $n_1 = n_2$. Поскольку количество вещества эквивалента равно произведению молярной концентрации эквивалента и объема раствора, то верно равенство

$$C_{Э1} \cdot V_1 = C_{Э2} \cdot V_2,$$

где: $-C_{Э1}$ – нормальная концентрация титранта, известная величина;

V_1 – объем раствора титранта, известная величина;

$C_{Э2}$ – нормальная концентрация титруемого вещества, необходимо определить;

V_2 – объем раствора титруемого вещества, определяется в ходе титрования. Проведя титрование, можно рассчитать концентрацию интересующего вещества по формуле:

$$C_{Э2} = C_{Э1} \cdot V_1 / V_2$$

Выполнение титриметрического анализа

Методика количественного химического анализа титрованием включает этапы:

1. Приготовление 0,1 н стандартного раствора из навески вещества.
2. Приготовление приблизительно 0,1 н рабочего раствора.
3. Стандартизация рабочего раствора по стандартному раствору.
4. Титрование исследуемого раствора рабочим раствором.

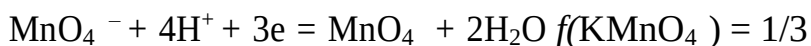
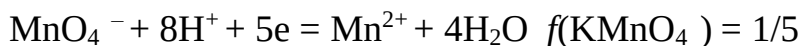
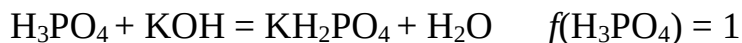
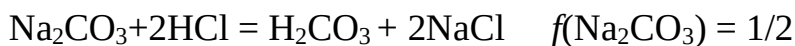
Расчет результатов титриметрического анализа основан на принципе эквивалентности. Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Эквивалент – это реальная или условная частица, которая может присоединять, освобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Число, показывающее, какая доля молекулы или иона эквивалентна в данной реакции одному иону H^+ или одному электрону, называется **фактором эквивалентности**. Фактор эквивалентности обозначается буквой f :

$$f = f(\text{HCl}), f(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Определить фактор эквивалентности можно из соответствующих реакций:



Фактор эквивалентности и эквивалент данного вещества являются не постоянными величинами, а зависят от стехиометрии реакции, в которой вещество принимает участие.

На практике пользоваться молекулами, ионами, эквивалентами не удобно, т.к. они очень малы (10^{-24} г). Единица количества вещества в

системе СИ – моль. Моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ условных частиц эквивалентов. Эта величина называется **молем эквивалентов**.

Молярной массой эквивалента называют массу одного моля эквивалента, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества. Молярная масса эквивалента обозначается $M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$, $M(1/2\text{CaCO}_3)$, $M(1/5\text{KMnO}_4)$ и имеет размерность моль/л.

Молярная концентрация эквивалента – это количество молей эквивалентов в 1 л раствора. Запись $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ означает молярную концентрацию эквивалента, а $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярную концентрацию. Размерность – одна и та же (моль/л). Наряду с обозначением размерности концентрации моль/л допускается сокращение “н” (нормальная концентрация). Например, 1н H_2SO_4 , т.е. 1 моль/л $1/2$ молекулы H_2SO_4 . Термин “нормальность” не употребляется.

Лекция №9

Задачи физико-химических методов анализа, ее значение. Методы анализа, его преимущества и недостатки. Электрохимические методы анализа. Основы потенциометрического титрования. Прямые потенциометрические методы анализа и потенциометрическое титрование.

План:

1. Задачи физико-химических методов анализа, ее значение.
2. Методы анализа, его преимущества и недостатки.
3. Электрохимические методы анализа.
4. Основы потенциометрического титрования. Прямые потенциометрические методы анализа и потенциометрическое титрование.

Ключевые слова: метод, величина, константа, концентрирование, маскирование, сигнал, образец, кинетика, электрохимия.

Физико-химические методы анализа, основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента. Физико-химические методы анализа могут включать химические превращения определяемого соединения, растворение образца, концентрирование анализируемого компонента, маскирование мешающих веществ и других. В отличие от «классических» химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в физико-химические методы анализа в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др.

Важное практическое значение имеют методы, основанные на исследовании испускания и поглощения электромагнитного излучения в различных областях спектра. К ним относится спектроскопия (например, люминесцентный анализ, спектральный анализ, нефелометрия и турбидиметрия и другие). К важным физико-химическим методам анализа принадлежат электрохимические методы, использующие измерение электрических свойств вещества (кондуктометрия, кулонометрия, потенциометрия и т. д.), а также хроматография (например, газовая хроматография, жидкостная хроматография, ионообменная хроматография, тонкослойная хроматография). Успешно развиваются методы, основанные на измерении скоростей химических реакций (кинетические методы анализа), тепловых эффектов реакций (термометрическое титрование, смотри Калориметрия), а также на разделении ионов в магнитном поле (масс-спектрометрия).

При выполнении физико-химических методов анализа используют специальную, иногда довольно сложную, измерительную аппаратуру, в связи с чем эти методы часто называют инструментальными. Многие современные приборы оснащены встроенными ЭВМ, которые позволяют находить

оптимальные условия анализа (напр., спектральную область получения наиболее точных результатов при анализе смеси окрашенных веществ), выполняют расчеты и т. д.

Почти во все физико-химические методы анализа применяют два основных приема: методы прямых измерений и титрования. В прямых методах используют зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Зависимость сигнала от природы вещества - основа качественного анализа (потенциал полуволны в полярографии и т.д.). В некоторых методах связь аналитического сигнала с природой вещества установлена строго теоретически. Например, спектр атома водорода может быть рассчитан по теоретически выведенным формулам. В количественном анализе используют зависимость интенсивности сигнала от концентрации вещества. Чаще всего она имеет вид

$$I = a + bc \text{ (уравнение связи),}$$

где, I - интенсивность сигнала (сила диффузионного тока в полярографии, оптическая плотность в спектрофотометрии и т. д.),

c - концентрация,

a и b - постоянные, причем во многих случаях, $a = 0$ (спектрофотометрия, полярография и др.).

В ряде физико-химических методов анализа уравнение связи установлено теоретически, например, закон Бугера-Ламберта-Бера, уравнение Ильковича.

Численные значения констант в уравнении связи определяют экспериментально с помощью стандартных образцов, стандартных растворов и т.д. Только в кулонометрии, основанной на законе Фарадея, не требуется определение констант.

Наибольшее распространение в практике получили следующие методы определения констант уравнения связи или, что-то же самое, методы количеств, анализа с помощью физико-химических измерений:

1) Метод градуировочного графика. Измеряют интенсивность аналитического сигнала у нескольких стандартных образцов или стандартных растворов и строят градуировочный график в координатах $I = f(c)$ или $I = f(\lg c)$, где c - концентрация компонента в стандартном растворе или стандартном образце. В тех же условиях измеряют интенсивность сигнала у анализируемой пробы и по градуировочному графику находят концентрацию.

2) Метод молярного свойства применяют в тех случаях, когда уравнение связи $I = bc$ соблюдается достаточно строго. Измеряют аналитический сигнал у нескольких стандартных образцов или растворов и рассчитывают $b = I_{\text{ст}} / c_{\text{ст}}$; если $c_{\text{ст}}$ измеряется в моль/л, то b -молярное свойство. В тех же условиях измеряют интенсивность сигнала у анализируемой пробы I_x и по соотношению

$$c_x = I_x / b \text{ или}$$

$$c_x = c_{\text{ст}} I_x / I_{\text{ст}} \text{ рассчитывают концентрацию.}$$

3) Метод добавок. Измеряют интенсивность аналитического сигнала пробы I_x , а затем интенсивность сигнала пробы с известной добавкой стандартного раствора $I_{x+ст}$. Концентрацию вещества в пробе рассчитывают по соотношению

$$c_x = c_{ст} I_x / (I_{x+ст} - I_x).$$

Методы титрования. Измеряют интенсивность аналитического сигнала I в зависимости от объема V добавленного титранта. По кривой титрования $I=f(V)$ находят точку эквивалентности и рассчитывают результат по обычным формулам титриметрического анализа.

Физико-химические методы анализа часто используют при определении низких содержаний (порядка $10^{-3}\%$ и менее), где классические химические методы анализа обычно неприменимы. В области средних и высоких концентраций химические и физико-химические методы анализа успешно конкурируют между собой, взаимно дополняя друг друга. Физико-химические методы анализа развиваются в направлении поиска новых химических аналитических свойств вещества, увеличения точности анализа, конструирования новых прецизионных аналитических приборов, совершенствования существующих методик и автоматизации анализа. Интенсивно развивается в последнее время проточно-инжекционный анализ - один из наиболее универсальных вариантов автоматизированного анализа, основанный на дискретном введении микрообъемов анализируемого раствора в поток жидкого носителя с реагентом и последующего детектирования смеси тем или иным физико-химическим методом.

Деление аналитических методов на физические, химические и физико-химические весьма условно. Часто к физико-химическим методам анализа относят, например, ядерно-физические методы. В последнее время наметилась тенденция делить методы анализа на химические, физические и биологические - вовсе без физико-химических.

Сущность физико-химических методов анализа. Их классификация

Физико-химические методы анализа, как и химические методы, основаны на проведении той или иной химической реакции. В физических методах химические реакции отсутствуют или имеют второстепенное значение, хотя в спектральном анализе интенсивность линий всегда существенно зависит от химических реакций в угольном электроде или в газовом пламени. Поэтому иногда физические методы включают в группу физико-химических методов, так как достаточно строго однозначного различия между физическими и физико-химическими методами нет, и выделение физических методов в отдельную группу не имеет принципиального значения.

Химические методы анализа были не в состоянии удовлетворить многообразные запросы практики, возросшие в результате научно-

технического прогресса, развития полупроводниковой промышленности, электроники и ЭВМ, широкого применения чистых и сверхчистых веществ в технике.

Применение физико-химических методов анализа нашло свое отражение в технохимическом контроле пищевых производств, в научно-исследовательских и производственных лабораториях. Эти методы характеризуются высокой чувствительностью и быстрым выполнением анализа. Они основаны на использовании физико-химических свойств веществ.

При выполнении анализов физико-химическими методами точку эквивалентности (конец реакции) определяют не визуально, а при помощи приборов, которые фиксируют изменение физических свойств исследуемого вещества в точке эквивалентности. Для этой цели обычно применяют приборы с относительно сложными оптическими или электрическими схемами, поэтому эти методы получили название методов *инструментального анализа*.

Во многих случаях для выполнения анализа этими методами не требуется химическая реакция в отличие от химических методов анализа. Надо только измерить показатели каких-либо физических свойств анализируемого вещества: электропроводность, светопоглощение, светопреломление и др. Физико-химические методы позволяют вести в промышленности непрерывный контроль сырья, полуфабрикатов и готовых изделий.

Физико-химические методы анализа стали применять позднее, чем химические методы анализа, когда была установлена и изучена связь между физическими свойствами веществ и их составом.

Точность физико-химических методов сильно колеблется в зависимости от метода. Наиболее высокой точностью (до 0,001%) обладает *кулонометрия*, основанная на измерении количества электричества, которое затрачивается на электрохимическое окисление или восстановление определяемых ионов или элементов. Большинство физико-химических методов имеют погрешность в пределах 2-5 %, что превышает погрешность химических методов анализа. Однако такое сравнение погрешностей не вполне корректно, так как оно относится к разным концентрационным областям. При небольшом содержании определяемого компонента (около 10^{-3} % и менее) классические химические методы анализа вообще непригодны; при больших концентрациях физико-химические методы успешно соперничают с химическими. К числу существенных недостатков большинства физико-химических методов относится обязательное наличие эталонов и стандартных растворов.

Среди физико-химических методов наибольшее практическое применение имеют:

1. спектральные и другие оптические методы (рефрактометрия, поляриметрия);
2. электрохимические методы анализа;
3. хроматографические методы анализа.

Кроме этого выделяют еще 2 группы физико-химических методов:

1. радиометрические методы, основанные на измерении радиоактивного излучения данного элемента;

2. масс-спектрометрические методы анализа, основанные на определении масс отдельных ионизированных атомов, молекул и радикалов.

Наиболее обширной по числу методов и важной по практическому значению является группа спектральных и других оптических методов. Эти методы основаны на взаимодействии веществ с электромагнитным излучением. Известно много различных видов электромагнитных излучений: рентгеновское излучение, ультрафиолетовое, видимое, инфракрасное, микроволновое и радиочастотное. В зависимости от типа взаимодействия электромагнитного излучения с веществом оптические методы классифицируются следующим образом.

На измерении эффектов поляризации молекул вещества основаны *рефрактометрия, поляриметрия*.

Анализируемые вещества могут поглощать электромагнитное излучение и на основе использования этого явления выделяют группу *абсорбционных оптических методов*.

Поглощение света атомами анализируемых веществ используется в *атомно-абсорбционном анализе*. Способность поглощать свет молекулами и ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра позволила создать *молекулярно-абсорбционный анализ (колориметрию, фотоколориметрию, спектрофотометрию)*.

Поглощение и рассеяние света взвешенными частицами в растворе (суспензии) привело к появлению методов *турбидиметрии и нефелометрии*.

Методы, основанные на измерении интенсивности излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными молекулами и атомами анализируемого вещества, называются *эмиссионными методами*. К *молекулярно-эмиссионным методам* относят люминесценцию (флуоресценцию), к *атомно-эмиссионным* - эмиссионный спектральный анализ и пламенную фотометрию.

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрической проводимости (*кондуктометрия*); разности потенциалов (*потенциометрия*); количества электричества, прошедшего через раствор (*кулонометрия*); зависимости величины тока от приложенного потенциала (*вольт-амперометрия*).

В группу *хроматографических методов анализа* входят методы газовой и газожидкостной хроматографии, распределительной, тонкослойной, адсорбционной, ионообменной и других видов хроматографии.

Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа и исследования основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода

или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Различают *прямые и косвенные электрохимические методы*. В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и т.д.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т. д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т.е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

Потенциометрический метод анализа. Основные законы и формулы

Потенциометрические методы основаны на измерении разности потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения или, точнее, *электродвижущих сил* (Э.Д.С.) различных цепей, поскольку экспериментально измеряется именно Э.Д.С., являющаяся разностью потенциалов.

Равновесный потенциал индикаторного электрода связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + R T / (n F) \ln (a_{\text{окисл}} / a_{\text{восст}})$$
$$E = E^{\circ} + R T / (n F) \ln ([\text{окисл}] \gamma_{\text{окисл}} / ([\text{восст}] \gamma_{\text{восст}})),$$

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К);

T - абсолютная температура;

F - постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);

n - число электронов, принимающих участие в электродной реакции;

$a_{\text{окисл}}$, $a_{\text{восст}}$ - активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; $[\text{окисл}]$ и $[\text{восст}]$ - их молярные концентрации;

$\gamma_{\text{окисл}}$, $\gamma_{\text{восст}}$ - коэффициенты активности;

E° - стандартный потенциал редокс-системы.

Подставляя $T = 298,15$ К и числовые значения констант в уравнение, получаем:

$$E = E^{\circ} + (0,059 / n) \lg (a_{\text{окисл}} / a_{\text{восст}})$$
$$E = E^{\circ} + (0,0509 / n) \lg ([\text{окисл}] \gamma_{\text{окисл}} / ([\text{восст}] \gamma_{\text{восст}}))$$

Методы прямой потенциометрии основаны на применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной Э.Д.С. цепи или

потенциалу электрода. Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения рН, но создание в последнее время надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямых методов. Показатель рН измеряют и методом потенциометрического титрования.

Для определения рН чаще всего используют стеклянный электрод. Основными достоинствами стеклянного электрода являются простота работы, быстрое установление равновесия и возможность определения рН

в окислительно-восстановительных системах. К недостаткам относятся хрупкость материала электрода и сложность работы при переходе к сильнощелочным и сильноокислым растворам.

Кроме концентрации ионов водорода, прямым потенциометрическим методом с ионоселективными электродами можно определить содержание нескольких десятков различных ионов.

Потенциометрическое титрование

Более точным и более информативным методом по сравнению с прямой потенциометрией является потенциометрическое титрование.

Потенциометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, в котором точка эквивалентности определяется по изменению в ходе титрования ЭДС гальванической цепи, включающей анализируемый раствор. Потенциометрическое титрование состоит в том, что к анализируемому раствору, в который опущены электрод определения и электрод сравнения, порциями добавляют титрант из бюретки, содержащей реагент на определяемое вещество, и после каждого добавления титранта измеряют ЭДС составленной гальванической цепи (рис. 10.1.).

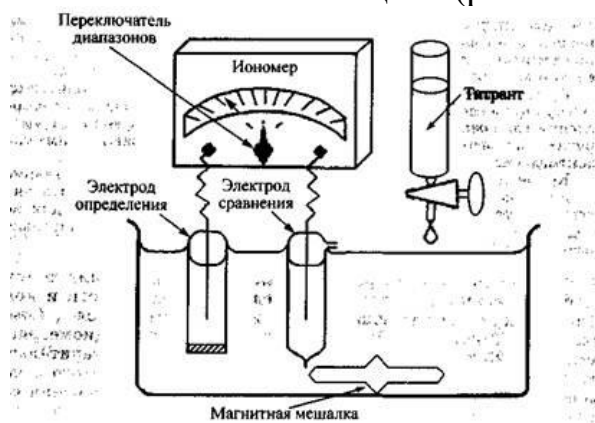


Рис. 10.1. Потенциометрическое титрование

Электрод определения выбирают в зависимости от вида анализируемых ионов и типа химической реакции, протекающей при титровании. При кислотно-основном титровании рН раствора измеряется с помощью стеклянного электрода определения, чувствительного к катиону H^+ . При окислительно-восстановительном титровании применяют окислительно-восстановительный платиновый электрод определения. В случае

комплексометрического титрования в качестве ионоселективного электрода определения используют электрод, чувствительный к концентрации анализируемого иона, участвующего в реакции комплексообразования. Для нахождения точки эквивалентности при потенциометрическом титровании обычно строят кривую титрования.

Кривой потенциометрического титрования называется график зависимости ЭДС гальванической цепи, содержащей анализируемый раствор, от объема титранта $E=f(V_{\text{титр}})$, а в случае кислотно-основного титрования - график зависимости pH раствора от объема титранта

$$\text{pH} = f(V_{\text{титр}}).$$

Кривая потенциометрического титрования обычно имеет S-образную форму (рис.10.2. а). На этой кривой можно выделить три участка:

-начальный относительно пологий участок, для которого $V_{\text{титр}} < V_{\text{экв}}$.

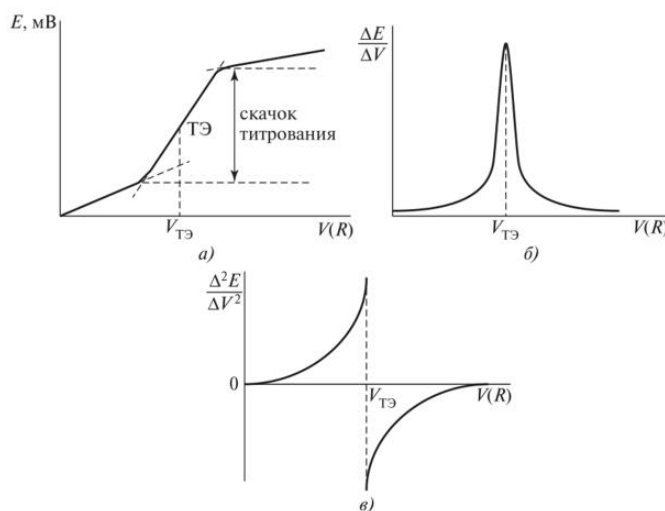


Рис. 9.2. Кривые потенциометрического титрования и методы определения положения точки эквивалентности:

а – графически, интегральная;

б - по зависимости $\Delta E / \Delta V$ $V_{\text{титр}} = f(V_{\text{титр}})$ - средний, дифференциальная (по первой производной), почти вертикальный отрезок кривой, называемый скачком титрования,

в) дифференциальная (по второй производной)

Середина скачка титрования соответствует точке перегиба и точке эквивалентности, для нее $V_{\text{титр}} = V_{\text{экв}}$ - конечный, также относительно пологий, для которого $V_{\text{титр}} > V_{\text{экв}}$.

Точка эквивалентности, как точка перегиба, может быть определена графически, как показано на рис. 10.2. а, с помощью отрезка прямой AB, соединяющей точки отрыва касательных, проведенных к начальному и конечному участкам кривой титрования. Точка пересечения этим отрезком скачка титрования и будет точкой эквивалентности потенциометрического титрования. Более точно точку эквивалентности находят по максимуму на графике

$$\Delta \text{pH} / \Delta V_{\text{титр}} = f(V_{\text{титр}}) \text{ (рис.10.2. б).}$$

Метод потенциометрического титрования в медико-биологических исследованиях применяют не только для измерения концентрации ионов, но и для определения констант диссоциации слабых кислот, аминокислот, белков, нуклеиновых кислот или для определения констант нестойкости комплексных соединений.

Рассмотрим определение константы диссоциации слабой кислоты на примере уксусной кислоты (рис.10.3.).

Константу диссоциации CH_3COOH определяют по ее кривой потенциометрического титрования. В процессе титрования к анализируемому раствору кислоты порциями добавляют раствор щелочи, при этом на начальном этапе образуется буферная система: смесь слабой кислоты (донор протона) и ее соли (акцептор протона). Значение pH образующейся кислотной буферной системы при титровании можно вычислить по следующему уравнению:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{c(\text{акцептор H}^+)}{c(\text{донор H}^+)} \quad \text{или} \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{c(\text{соль})}{c(\text{кислота})}$$

Из приведенного уравнения видно: если $c(\text{соль}) = c(\text{кислота})$, то
 $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Равенство концентраций слабой кислоты и ее соли в анализируемой системе наступает при добавлении к раствору кислоты половины эквивалентного объема титранта: $V_{\text{NaOH}} = 1/2 V_{\text{экв}}$

Поэтому значение pH анализируемой системы в момент полунейтрализации слабой кислоты численно равно значению pK_a этой кислоты. В нашем примере $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$. Таким образом, при потенциометрическом титровании слабых кислот или оснований можно определить не только содержание этих веществ в пробе, но и величину показателя их констант диссоциации (pK_a). (рис.10.3.)

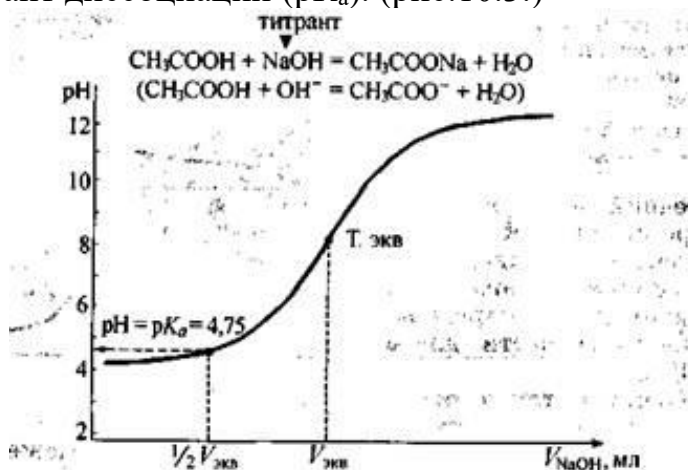


Рис. 10.3. Кривая потенциометрического титрования уксусной кислоты щелочью.

Потенциометрическое титрование имеет еще ряд преимуществ по сравнению с другими методами анализа. Относительная погрешность при проведении потенциометрического титрования составляет 0,5-1 %, что меньше, чем при титровании с индикаторами. Метод потенциометрического

титрования позволяет определить концентрации веществ в мутных и окрашенных растворах, допускает определение концентрации нескольких веществ в одной порции исследуемого раствора; возможна автоматизация процесса титрования. Основными достоинствами метода потенциометрического титрования являются высокая точность и возможность проводить определения в разбавленных растворах, в мутных и окрашенных средах, а также определять несколько веществ в одном растворе без предварительного разделения. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей.

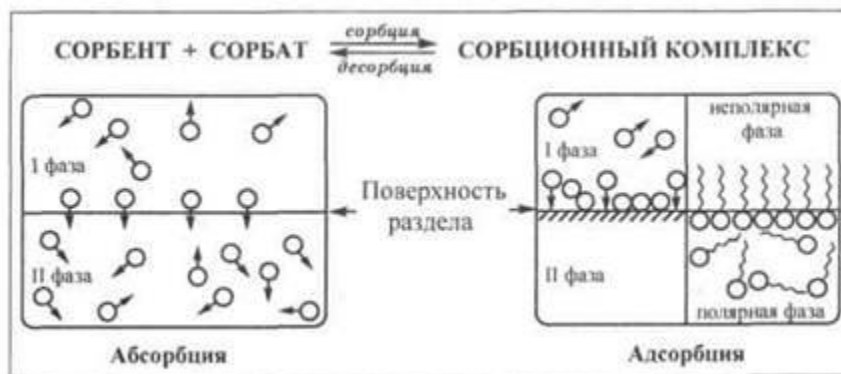


Рис.10.4. *Определение в разбавленных растворах, в мутных и окрашенных средах, а также определение нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения.*

Потенциометрическое титрование позволяет анализировать многокомпонентные системы, которые в водном растворе определить не удастся, провести анализ веществ, нерастворимых или разлагающихся в воде, и т. д. Потенциометрическое титрование легко может быть автоматизировано. Промышленность выпускает несколько типов автотитраторов, использующих потенциометрические датчики.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях проводить при титровании большое количество отсчетов.

В потенциометрическом анализе основными измерительными приборами являются потенциометры различных типов. Они предназначены для измерения ЭДС электродной системы. Так как ЭДС зависит от активности соответствующих ионов в растворе, многие потенциометры позволяют непосредственно измерять также величину pX – отрицательный логарифм активности иона X . Такие потенциометры в комплекте с соответствующим ионоселективным электродом носят название *иономеров*. Если потенциометр и электродная система предназначены для измерения активности только водородных ионов, прибор называется рН-метром.

Лекция №10

Основы вольт-амперометрического анализа. Полярограмма. Основы амперометрического метода анализа. Кривые амперометрического титрования.

План:

1. Основы вольт-амперометрического анализа. Полярограмма
2. Основы амперометрического метода анализа.
3. Кривые амперометрического титрования

Ключевые слова: вольт-амперометрия, сила тока, электрод, потенциал, фоновый электрод.

Вольтамперометрия также относится к электрохимическим методам, основанным на изучении зависимостей сила тока—потенциал.

В качестве индикаторных электродов используют ртутные стационарные электроды (в форме капли и пленочные), а также твердые — из платины и графитовых материалов (графит, стеклоуглерод, углеситалл).

Вольтамперометрические методы подразделяют на прямые, косвенные (амперометрическое титрование) и инверсионные.

Для прямой вольтамперометрии и амперометрического титрования наиболее часто используют вращающиеся дисковые электроды из графитовых материалов или платины. Такие электроды существенно отличаются от ртутного капающего электрода. Поверхность этих электродов в процессе получения вольтамперных кривых не возобновляется и очень часто загрязняется продуктами электродной реакции. Поэтому для получения надежных результатов необходимо перед регистрацией каждой новой вольтамперной кривой проводить очистку поверхности электрода. Для этой цели используют механические способы (полировку мелкодисперсным оксидом алюминия или алмазной пастой), химическую обработку азотной кислотой и электрохимические способы (выдерживание электрода при определенных положительных или отрицательных потенциалах). Для графитового электрода используют также срезание тонкого слоя торца рабочего электрода соответствующими устройствами.

Графитовые и платиновые электроды (в отличие от ртутных) чаще используют для анодных процессов, т.е. процессов окисления.

Вольтамперометрию на графитовом индикаторном электроде применяют для исследования и определения органических соединений, имеющих функциональные группы, способные окисляться: гидроксо-, оксо-, тио-, аминогруппы и др.

При использовании электродов, вращающихся с достаточно большой (более 500 об/мин) скоростью, создают условия для возникновения стационарной конвективной диффузии определяемого вещества. Если потенциал электрода изменяется медленно (как в классической полярографии), то получающаяся кривая не отличается по форме от полярограммы и имеет те же характерные черты (высоту волны и потенциал

полуволны). При быстрой развертке напряжения получают кривые в форме пиков.

Область применения вольт-амперометрии

Вольт-амперометрия или амперометрическое титрование используется при определении неорганических веществ. В данном анализе можно определить 15-20 элементов одновременно. Относительная ошибка составляет 0,1-5,0%. Метод широко используется в заводских лабораториях, научно-исследовательских лабораториях.

Кривую вольт-амперометрии получают из полярографа. В этом методе качественно и количественно вещество определяют на кривой вольт-амперометрии. После появления потенциала на электроде вещество или окисляется или восстанавливается. Для каждого вещества существует свой потенциал выделения.

Для получения кривой вольт-амперометрии в электролизёр подают напряжение. Сначала повышение тока не наблюдается. (рис 10,5 промежуток АВ.). После загрузки электродов сила тока сильно повышается. (рис.10,5. промежуток СД). Здесь вещество или окисляется, или восстанавливается. Появившийся ток называется диффузионным током.

Между промежутками ВС и СД проведем перпендикулярную линию и найдём максимальное значение диффузионного тока. Это значение прямо пропорционально концентрации определяемого раствора.

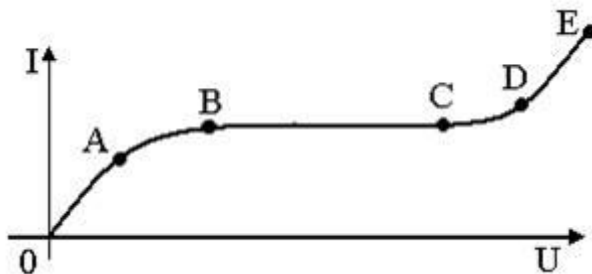


Рис. 1. Кривая вольт-амперометрии.

При повышении напряжения диффузионный ток не увеличивается, однако принимает самое максимальное значение и скорость диффузии резко возрастает. Поэтому этот потенциал называют потенциалом выделения. (рис.10.6.) Несмотря на высокую кислотность электролита выделение водорода на катоде не происходит вплоть до предельного тока диффузии ионов металла. Это объясняется тем, что в данных условиях *потенциалы выделения металла* имеют более положительные значения, чем потенциалы выделения водорода.

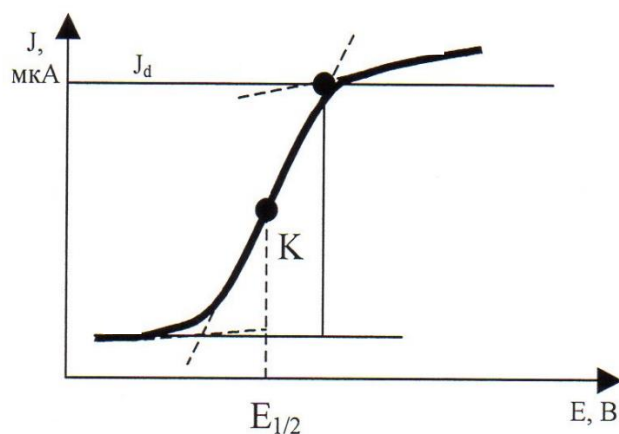


Рис. 10.6. Потенциал выделения в кривой вольт-амперометрии.

Фоновый электролит

Восстанавливающие ионы в микроэлектродах сближаются двумя силами:

1. Силой диффузии вокруг микроэлектрода;
2. Силой притяжения восстанавливающих ионов

За счет этих сил сила тока резко увеличивается. Чтобы избавиться от этого тока в исследуемый раствор добавляем индифферентный электролит. Данный электролит избавляет лишнюю силу тока. Его называют фоновым электролитом и его нужно добавлять с избытком. Концентрация фонового электролита в сто раз больше обычного электролита. В качестве фонового электролита используются KCl , Na_2SO_4 , NH_4Cl , NH_4OH . На поверхности микроэлектрода фоновый электролит для катионов служит пригородком и сильно уменьшает силу притяжения восстановительных ионов.

Инверсионная вольт-амперометрия

В инверсионной вольтамперометрии в качестве индикаторных электродов используют стационарные микроэлектроды различных типов. Этот метод применяют для определения веществ в разбавленных (10^{-9} — 10^{-6} моль/л и менее) растворах. Процесс анализа состоит из двух основных стадий: концентрирование (накопление) определяемого вещества и последующее электрохимическое растворение концентрата.

Чаще применяют электрохимическое накопление при постоянном потенциале, который выбирают в области площадки потенциалов предельного тока для обеспечения высокой скорости электродной реакции. Для ускорения электролиза раствор при этом перемешивают. Накопление проводят в течение определенного времени. Время накопления зависит от концентрации вещества в анализируемом растворе и составляет от 15—60 с до нескольких минут для растворов концентрацией 10^{-8} — 10^{-6} моль/л.

В результате электролиза на поверхности твердого или ртутного электрода происходит концентрирование определяемого вещества в виде амальгамы или пленки малорастворимого соединения. После окончания концентрирования выделенную на электроде часть веществ электрохимически

окисляют. При этом изменяют потенциал электрода линейно во времени от потенциала накопления ($E_{\text{нак}}$) в сторону менее отрицательных потенциалов, регистрируя зависимость силы тока растворения от потенциала. Получающаяся вольтамперная кривая имеет вид пика, положение которого на оси потенциалов характеризует природу вещества, а высота пропорциональна концентрации вещества в растворе. Принцип анодной инверсионной вольтамперометрии схематически показан на рис. 10.7. В случае катодной инверсионной вольтамперометрии определяемый компонент, например, галогенид-ионы, концентрируют при анодном растворении материала стационарного капельного ртутного электрода, а концентрат растворяют при катодной развертке.

Метод инверсионной воль-амперометрии позволяет определять несколько веществ в одном растворе. Так, если проводить накопление при потенциале электроосаждения наиболее отрицательного компонента ($E_{\text{э}}$), то происходит одновременное концентрирование нескольких компонентов. При растворении получается несколько пиков, высота которых ($h_{\text{п}}$) пропорциональна содержанию каждого компонента в анализируемом растворе.

Кроме электрохимического концентрирования в последнее время в инверсионной вольтамперометрии успешно используется адсорбционное концентрирование определяемого компонента на поверхности рабочего электрода с последующей регистрацией кривых восстановления (или окисления) концентрата. Таким образом проводят концентрирование и последующее определение координационных соединений металлов с органическими лигандами, а также многих органических соединений.

В качестве индикаторных электродов используют те же электроды, что и при электрохимическом концентрировании. Часто при этом способе концентрирования в анализируемый раствор вводят поверхностно-активные (но электрохимически неактивные) вещества.

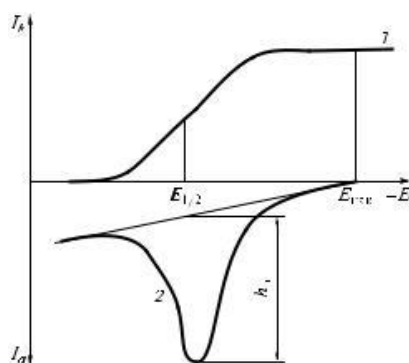


Рис. 7. Принцип анодной инверсионной вольтамперометрии:

1 — накопление при $E_{\text{э}} = \text{const}$ (масштаб тока I_k увеличен на несколько порядков); 2 — растворение (окисление).

Стадию адсорбционного электролитического накопления (концентрирования) выполняют, контролируя время накопления и потенциал

индикаторного электрода. Возможно проведение и неэлектролитического адсорбционного концентрирования.

Регистрацию вольт-амперограммы полученного продукта осуществляют при быстрой и медленной развертках потенциала, а также с использованием дифференциального импульсного и переменноточковых режимов. Особый интерес для аналитиков представляют способы адсорбционного концентрирования с применением электродов с модифицированной поверхностью индикаторного электрода. Закрепление на поверхности химически активных веществ (полимерной пленки, функциональных групп, ферментов и т.п.) позволяет повысить селективность адсорбционного накопления, а также существенно улучшить метрологические характеристики анализа.

Использование инверсионной вольт-амперометрии с адсорбционным концентрированием в ряде случаев позволяет проводить определения при времени концентрирования 2—3 мин при концентрациях определяемых компонентов 10^{-9} - 10^{-8} моль/л с относительной погрешностью, не превышающей 0,1.

Наиболее часто инверсионная вольтамперометрия используется для определения ионов металлов. Для определения элементов менее благородных, чем ртуть, используют стационарные ртутные капельные или пленочные электроды различных конструкций. Для пленочных электродов в качестве подложки используют некоторые металлы (серебро, платину, золото) или углеродные материалы (графит, стеклоуглерод, углеситалл, пиролитический графит), модифицированные ртутью. Для формирования ртутного пленочного электрода в анализируемый раствор вводят некоторое количество соли ртути(II). Ртутно-графитовые пленочные электроды обладают рядом преимуществ: простотой получения воспроизводимой ртутной поверхности, возможностью применения в анализе многокомпонентных смесей, высокой чувствительностью и разрешающей способностью.

При определении самой ртути и благородных металлов (серебра, золота и др.) в качестве индикаторных используют электроды из углеродных материалов. Для определения мышьяка(III) и селена(IV) применяют золотографитовые электроды.

Благодаря возможности определения низких концентраций инверсионная вольтамперометрия широко используется в анализе природных объектов и особо чистых веществ.

Относительное стандартное отклонение большинства инверсионных методик анализа составляет 0,05—0,20.

Основы амперометрического метода анализа

Метод амперометрии основан на измерении диффузионного тока, появившегося на электролизёре, где окисляются и восстанавливаются определяемые вещества.

В амперометрии и амперометрическом титровании используют два электрода. Первый индикаторный, он может быть ртутный, платиновый,

вольфрамовый, танталовый. Здесь на электроде вещества или окисляются, или восстанавливаются.

Второй электрод называют электродом сравнения или каломельным. При работе каломельного электрода сначала индикатор поляризуют, а потом в катод и анод происходит процесс поляризации (за счет диффузионного тока)

При амперомерическом титровании используется три вида реакции:

- 1.Окислительно-восстановительные реакции;
- 2.Реакция комплексообразования;
- 3.Реакция осаждения.

В процессе развития полярографического (вольтамперометрического) метода был разработан физико-химический метод титриметрического анализа, названный методом амперометрического титрования. Он основан на измерении предельного (диффузионного) тока, изменяющегося при титровании вследствие изменения концентрации определяемого вещества или титранта.

Амперометрическое титрование может быть осуществлено в том случае, если хотя бы один из компонентов химической реакции окисляется или восстанавливается на микроэлектроде в доступной области потенциалов, т.е. является электрохимически активным. Протекающий через электролитическую ячейку предельный (диффузионный) ток при определенном значении потенциала микроэлектрода является параметром, по изменению которого следят за ходом титрования. В связи с этим амперометрическое титрование, с одной стороны, является вариантом вольтамперометрии, а с другой стороны — титриметрическим методом.

Для осуществления амперометрического титрования с одним поляризованным электродом используют двухэлектродные ячейки, в которых микроэлектрод служит индикаторным, а другой электрод (макроэлектрод) — электродом сравнения и вспомогательным электродом. Принципиальная схема установки для амперометрического титрования не отличается от схемы установки для полярографии постоянного тока.

Связь между амперометрическим титрованием и вольтамперометрией (полярографией) можно наглядно показать графически (рис.10.7.). Предположим, что определяемое вещество А способно восстанавливаться на электроде. Тогда для ряда растворов этого вещества может быть получена серия вольтамперных кривых (полярограмм). Из теории полярографии известно, что если предельный ток $I_{пр}$ является диффузионным, то он прямо пропорционален концентрации C электрохимически активного вещества:

$$I_d = KC.(1)$$

В амперометрическом титровании такую зависимость получают другим способом.

В качестве примера рассмотрим титрование вещества А с использованием реакции осаждения титрантом, который является электрохимически неактивным. К ячейке прилагают внешнее напряжение,

обеспечивающее значение потенциала микроэлектрода в области диффузионного тока (например, потенциал E_1 на рис. 10.7.), и добавляют титрант, измеряя предельный ток после добавления каждой порции титранта. Значения диффузионного тока будут уменьшаться, оставаясь каждый раз пропорциональными концентрации вещества А в растворе до тех пор, пока вещество А не будет осаждено. Дальнейшее добавление титранта не вызовет в данном случае изменений силы тока. Зависимость I_d от объема титранта выражается кривой с двумя линейными участками, пересекающимися в точке, соответствующей эквивалентному количеству реагирующих частиц.

Для амперометрического титрования используют различные типы химических реакций: осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования. Проведение амперометрического титрования требует знания электрохимических характеристик веществ, участвующих в реакции при титровании (в том числе и продуктов реакции). Поэтому разработка методик амперометрического титрования в общем случае начинается с получения вольтамперных кривых компонентов химической реакции. Эти кривые получают в тех же условиях, в которых затем будут проводить титрование (тот же индикаторный электрод, фоновый электролит, рН раствора).

Таким образом, для проведения амперометрического титрования следует выбрать химическую реакцию и материал электрода, сообщить этому электроду потенциал, отвечающий области предельного тока того вещества, которое участвует в электродном процессе, и концентрация которого меняется в процессе титрования. При этом следует иметь в виду, что определяемое вещество может быть электрохимически неактивным, если электрохимически активным является титрант или продукт реакции. Последнее выгодно отличает амперометрическое титрование от полярографии (вольтамперметрии).

В качестве индикаторных электродов при проведении амперометрического титрования с одним поляризованным электродом используют чаще всего электроды двух типов: ртутный капаящий и платиновый вращающийся. В последнее время все шире начинают использовать микроэлектроды из углеродных материалов: графитовые, углеситалловые и стеклоуглеродные. Для уменьшения пористости и повышения воспроизводимости измерений графитовые электроды пропитывают (импрегнируют) воском, парафином, силиконовым маслом и другими веществами, а поверхность электродов из углеситалла и стеклоуглерода шлифуют и полируют. Выбор материала электрода определяется, прежде всего, тем, какой электродной реакцией воспользуются при амперометрическом титровании — реакцией окисления или реакцией восстановления.

Амперометрическое титрование наиболее часто проводят в водных растворах, в которых электродные процессы ограничены в катодной области выделением водорода, а в анодной области — выделением кислорода или

окислением самого материала электрода. Другие электродные реакции восстановления и окисления можно осуществить, если они происходят при потенциалах, ограниченных этими процессами.

На платине водород выделяется при потенциалах, близких к равновесным. В кислых растворах выделение водорода на платине происходит при катодных потенциалах, близких к нулю, в щелочных — при потенциалах около $-0,6$ В. Выделение водорода на ртути происходит при более отрицательных потенциалах, чем равновесные значения, т.е. водород на ртути выделяется с большим перенапряжением. В слабокислых растворах разряд ионов H_3O^+ начинается при потенциалах около -1 В, а в нейтральных и щелочных растворах выделение водорода происходит при более отрицательных значениях. В анодной области потенциалов использование ртутного электрода ограничено вследствие анодного окисления ртути.

Таким образом, платиновый электрод может быть использован преимущественно для осуществления электродных реакций окисления неорганических и органических соединений. На платине можно также проводить восстановление сильных окислителей. Ртутный капаящий электрод используют главным образом при восстановлении органических и неорганических веществ.

Наглядное представление о том, какой электрод целесообразно выбрать для электродной реакции, дают вольтамперные кривые. На рис. 10.8. приведены вольтамперные кривые для 1 М раствора серной кислоты, полученные на ртутном капаящем (1), вращающемся платиновом (2) и импрегнированном графитовом (3) электродах (катодная область) и кислорода (анодная область) на ртутном капаящем (1), вращающемся платиновом (2) и графитовом (3) электродах в 1 М растворе серной кислоты

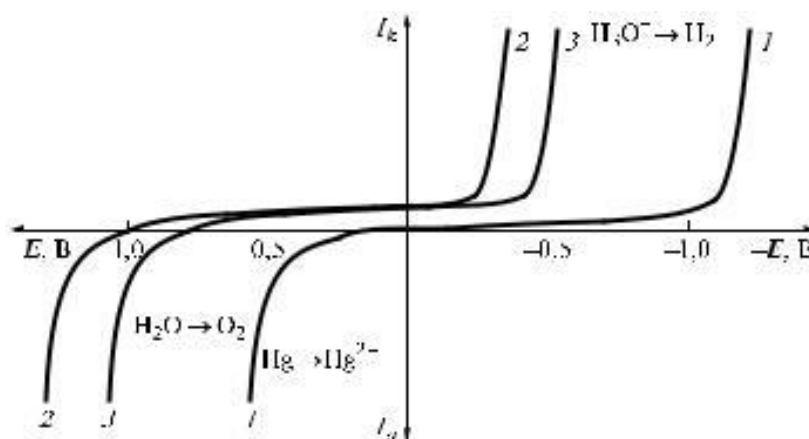


Рис. 1 Вольтамперные кривые выделения водорода.

Приведенные на рис.1.данные подтверждают, что ртутный капаящий электрод можно использовать преимущественно для катодных процессов. На платиновом электроде возможны катодные процессы при положительных значениях потенциала и анодные процессы в той же области потенциалов. Графитовый электрод можно использовать для проведения как процессов

анодного окисления, так и процессов катодного восстановления. Следовательно, эти электроды не заменяют, а взаимно дополняют друг друга. Их использование позволяет значительно расширить диапазон потенциалов, при которых можно проводить амперометрическое титрование.

Для того чтобы осуществить амперометрическое титрование, основанное на той или иной электрохимической реакции, следует прежде всего установить, в какой области потенциалов — положительной или отрицательной — протекает данная реакция. В соответствии с областью потенциалов следует выбрать материал индикаторного электрода (ртуть, платина или графит), а затем установить потенциал, при котором необходимо проводить титрование.

Амперометрическое титрование следует проводить при потенциале индикаторного электрода, соответствующем области предельного (диффузионного) тока электрохимически активного компонента. В общем случае потенциал индикаторного электрода выбирают по экспериментально полученным вольтамперным кривым для всех электрохимически активных веществ.

Если титрование предполагается проводить с ртутным капающим электродом, то для выбора потенциала электрода можно воспользоваться потенциалами полуволн. Для установления необходимого потенциала следует выбрать его значение на 0,2—0,3 В отрицательнее, чем указанный в справочнике потенциал полуволны. При этом следует учитывать состав исследуемого раствора (фон, наличие примесей, pH и др.), так как при выбранном потенциале может происходить электродная реакция какой-либо примеси или другие процессы.

При использовании вращающихся твердых индикаторных электродов потенциал электрода выбирают экспериментально в соответствии с вольтамперными кривыми.

Рассмотрим, какие факторы будут влиять на измеряемый в процессе титрования диффузионный ток ($I_d = KC$).

Выражение для коэффициента пропорциональности K зависит от того, на каком индикаторном электроде измеряется диффузионный ток — на ртутном капающем или твердом вращающемся. При использовании ртутного капающего электрода предельный средний диффузионный ток определяется уравнением Ильковича:

$$I_d = 607 n D^{1/2} \omega^{1/2} t^{1/2} C_0. (2.)$$

Для платинового вращающегося электрода коэффициент K достаточно хорошо описывается выражением

$$K = \frac{n S D F}{\delta}, \quad (3.)$$

где S - площадь поверхности электрода;

F - постоянная Фарадея

k - коэффициенте ;

δ - толщина диффузионного слоя.

Для получения воспроизводимых результатов измерений при титровании необходимо, чтобы температура существенно не изменялась, а состав и концентрация фона были более или менее постоянными. В случае твердых электродов, кроме того, следует поддерживать постоянную скорость вращения этих электродов. Установлено, что при скорости вращения 500—800 об/мин толщина диффузионного слоя δ имеет практически постоянное значение. Амперометрическое титрование с твердыми электродами предпочтительнее, поскольку при использовании ртутного капаящего электрода необходимо выжидать некоторое время, отключив перемешивание, после добавления каждой порции титранта, что значительно увеличивает время анализа. Конечно, следует учитывать и токсичность металлической ртути.

Кривые амперометрического титрования

Форма кривых амперометрического титрования зависит от потенциала индикаторного электрода, а также от того, какие участники химической реакции проявляют электрохимическую активность.

Пусть протекает химическая реакция



Где: A — определяемое (титруемое) вещество;

B — титрант;

C — продукт реакции.

Взаимосвязь между вольтамперными кривыми, потенциалом индикаторного электрода и возможными кривыми титрования представлена на рис. 10.4.

Если на электроде электрохимически реагирует определяемое вещество A, а титрант B и продукт реакции C электрохимически неактивны, то с самого начала будет измеряться предельный ток, который в процессе титрования уменьшается вследствие понижения концентрации определяемого вещества. В таком случае кривая титрования будет иметь вид, изображенный на рис. 10.2. Вблизи конечной точки титрования $V_{к.т.т}$ кривая имеет характерный изгиб, наличие которого обусловлено обратимостью химической реакции. Чаще всего такой «размытый» вид кривой амперометрического титрования наблюдается в случае реакций осаждения (неполное связывание определяемого вещества вследствие некоторой растворимости осадка) и комплексообразования (образование не очень прочного комплекса). Подобное явление может наблюдаться и при получении кривых амперометрического титрования других типов. Конечную точку титрования находят как точку пересечения линейных участков кривой титрования.

Для обнаружения и исследования продуктов электрохимического процесса также используют вращающийся дисковый электрод с кольцом. При этом на внутренний дисковый электрод накладывают потенциал, отличный от

потенциала кольца, и продукт, уносимый (при вращении) с внутреннего электрода, может окисляться или восстанавливаться на кольце. Отношение тока на кольце (I_k) и тока на диске (I_d) позволяет судить об устойчивости продуктов электрохимической реакции: для нестойких продуктов реакции

$I_k/I_d < N$ (N — постоянная для данной конструкции электрода).

При использовании в вольтамперометрии быстрых линейных разверток напряжения (со скоростью v) на плоских и сферических электродах получают катодные или анодные сигналы в форме пиков, максимум I_p которых для обратимых электродных процессов пропорционален $n^{3/2}$, площади поверхности электрода, скорости развертки $v^{1/2}$ и объемной концентрации деполаризатора, а потенциал пика составляет

$$E_p = E_{1/2} \pm 0,029/n,$$

где знак « $-$ » отвечает катодной развертке, « $+$ » — анодной.

Для необратимых процессов наблюдаются пики меньших высот, более пологие и широкие. Существенно отличаются и потенциалы сигналов.

Аналитический сигнал — Фарадеевский ток — пропорционален $v^{1/2}$, а емкостный ток (помеха) — v . Этот факт необходимо учитывать при измерениях с высокими значениями v .

При быстрой треугольной развертке напряжения могут наблюдаться пики восстановления и окисления одного и того же электрохимически активного вещества. В случае обратимых процессов разность между потенциалами анодного и катодного пиков $E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0,058/n$, а отношение токов пиков примерно равно 1. В общем случае для необратимых процессов E_p отличается от $0,058/n$, а отношение токов пиков — от единицы.

В случае быстрой развертки напряжения можно использовать ртутный капаящий электрод, поскольку за время регистрации кривой $I = f(E)$ (существенно меньшее периода капания электрода) площадь поверхности ртутной капли практически не изменяется и электрод ведет себя как «стационарный». Поскольку регистрация пиков происходит на одной капле ртути, служащей электродом, на полярографических кривых отсутствуют осцилляции тока.

Основы кондуктометрического анализа. Основа высокочастотного кондуктометрического титрования. Кривые высокочастотного кондуктометрического титрования.

План:

1. Основы кондуктометрического анализа.
2. Основа высокочастотного кондуктометрического титрования.
3. Кривые высокочастотного кондуктометрического титрования.

Ключевые слова: кондуктометрия, высокочастотный, анализ, электропроводность, индуктивность, ячейка.

Кондуктометрия (от англ. conductivity электропроводность и метрия-измерять) совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности растворов. Электропроводность раствора характеризует суммарное содержание всех ионов, а также некоторых органических соединений. Чистые растворители практически не проводят электрический ток, и их электрическая проводимость стремится к нулю. Заряд в растворе переносят ионы или вещества с сильнополярными связями. При растворении твердых полярных веществ в воде происходит **электролитическая диссоциация**, то есть распад молекул на катионы и анионы. По степени распада на ионы различают сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты диссоциируют полностью с образованием ионов. Слабые электролиты диссоциируют частично с образованием ионов и сохранением не ионной молекулы. Способностью проводить ток обладают только ионы, недиссоциированные молекулы не участвуют в электрической проводимости. Вклад иона в проводимость раствора можно описать функцией от его концентрации, заряда и подвижности иона.

Кондуктометрия применяется для определения концентрации однокомпонентных **растворов солей, кислот, оснований, контроля** состава некоторых промышленных растворов, а также различных типов вод.

Кондуктометрический анализ основан на изменении сопротивления среды в межэлектродном пространстве, он не связан с **электрохимическим потенциалом электродов датчика, который обычно близок к равновесному значению.**

Кондуктометрические ячейки

Методы прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования основаны на движении ионов в электрическом поле. Для измерения электропроводности электроды погружают в исследуемый раствор. В случае высокочастотных методов ячейку с анализируемым раствором помещают между металлическими пластинками - **ячейки конденсаторного типа** или внутрь индукционной катушки - **индуктивные ячейки.**

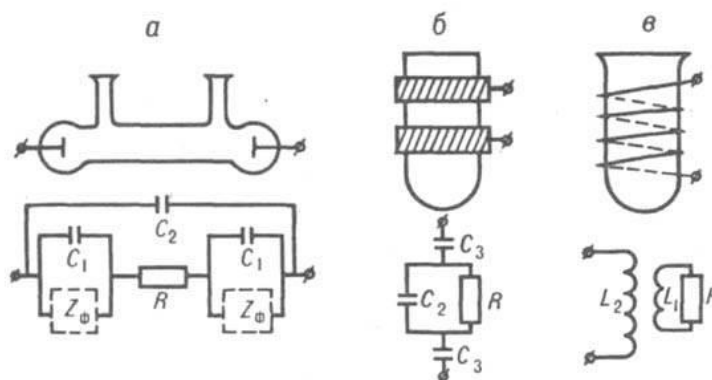


Рис. 1. Кондуктометрические ячейки и их эквивалентные электрические схемы: а-контактная ячейка; б-емкостная ячейка; в-индуктивная ячейка;

R -сопротивление электролита;

C_1 -емкость двойного электрического слоя на межфазной границе электрод - электролит;

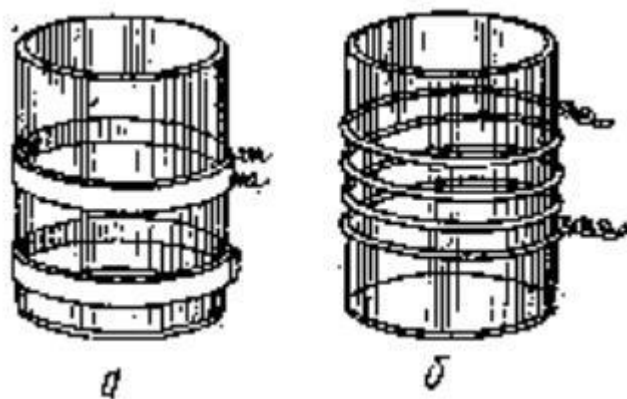
C_2 -емкость раствора;

C_3 -емкость конденсатора, образованного раствором, стенкой ячейки и внешним электродом;

Z_ϕ -фарадеевский импеданс, связанный с протекающей на границе электрод-электролит электрохимической реакцией;

L_1 и L_2 -индуктивности соответственно электролита и катушки.

Электроды подключаются к сетчатому или анодному контуру высокочастотного генератора ($\nu = 10^6 - 10^8$ гц.). Ячейка в цепи переменного тока является емкостью и не препятствует прохождению электрического тока.



Электрическая схема высокочастотного титрования.

На рис 10.11. представлена электрическая схема высокочастотного титрования. В случае применения высокочастотных токов электрохимические процессы на электродах не протекают и зависимость между силой тока и напряжением определяется электрохимическими свойствами всей химической системы, заключенной между электродами. Возникающие в ходе титрования химические изменения влияют на диэлектрическую проницаемость и

удельную электропроводность раствора, определяя величину полной проводимости ячейки. Полная проводимость ячейки является суммой активной и реактивной проводимостей.

Активная проводимость является результатом перемещения ионов, вызываемым градиентом потенциала в системе.

Реактивная проводимость определяется поляризацией атомов молекулы (поляризация смещения) и упорядочением расположения дипольных молекул (поляризация ориентации) под влиянием внешнего электрического поля. Оба типа поляризации вызывают прохождение тока в течение очень короткого времени, следующим за моментом приложения электрического тока. Кривая строится в координатах сила тока - объем титранта. (рис.10.12.).

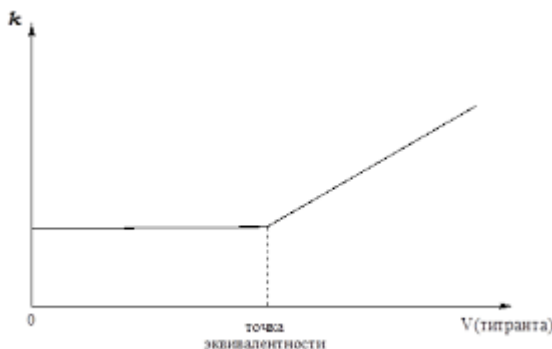


Рис.2. Кривая высокочастотного титрования.

Метод высокочастотного титрования уступает по избирательности и потенциометрическому и полярографическому методам. По чувствительности высокочастотное титрование несколько уступает обычному кондуктометрическому.

Основные преимущества применения высокочастотного титрования следующие:

а) отсутствует контакт металлических электродов с исследуемым раствором. Это исключает поляризационное и каталитическое влияние материалов электродов на химические реакции, что дает возможность работать в агрессивных средах, избавляет от необходимости применять платину;

б) выделяющиеся в ходе реакции на внутренней стенке ячейки осадки не препятствуют прохождению через раствор высокочастотного тока, что делает возможным точное установление конечной точки титрования;

в) титрование можно проводить не только в водных, но и в неводных средах, что используется при контроле синтеза органических веществ

Кондуктометрический анализ. Кондуктометрический анализ проводится в 2х вариантах:

1. Прямая кондуктометрия.
2. Кондуктометрическое титрование.

Прямая кондуктометрия.

В прямой кондуктометрии строят график зависимости $\chi = f(C)$. Затем определяют электропроводность анализируемого раствора по графику и находят его концентрацию (рис.10.13.). χ от концентрации C (схема Кольрауша). Для этого готовят стандартные растворы электролита, строят градуированный график в координатах χ . Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости удельной электропроводности

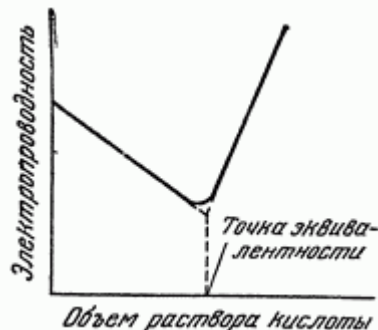


Рис.10.13. Зависимость электропроводности от объема.

$$\chi \Sigma = \chi$$

Несмотря на высокую точность и простоту, кондуктометрический метод анализа не нашел большого распространения в аналитической практике. Это связано с тем, что кондуктометрический метод анализа не является специфичным, т.е. его электропроводность определяется суммой электропроводностей всех ионов, находящихся в растворе. Поэтому даже наличие малейших примесей искажает результаты.

И тем не менее методом прямого кондуктометрического метода анализа можно измерять:

1. Константу диссоциации ($K_{\text{дисс}}$) слабого электролита.
2. Произведение растворимости (ПР) малорастворимых соединений.
3. Константу нестойкости ($K_{\text{нест}}$) комплексных соединений.
4. Электрохимические показатели растворов (
5. pH растворов кислот и оснований.

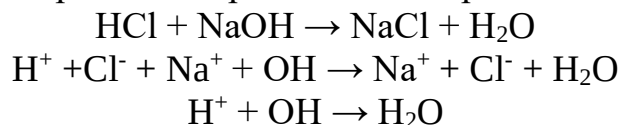
Несомненным достоинством метода является возможность его использования для целей автоматизации контроля в различных непрерывных химических производствах.

Кондуктометрическое титрование

При сливании 2-х растворов в результате протекающей химической реакции изменяется ионный состав раствора, и, следовательно, его электропроводность. Измеряя электропроводность раствора при титровании можно найти эквивалентную точку. Посторонние ионы в этом случае являются фоном и не оказывают влияния на результат анализа. Точка эквивалентности будет выглядеть тем отчетливее, чем заметнее разница между электропроводностями титруемого раствора и титранта. Рассмотрим несколько случаев.

1. Титрование сильной кислоты сильным основанием

В качестве сильной кислоты возьмем соляную кислоту, а в качестве сильного основания – гидроксид натрия. Реакция протекает по уравнению:



Группы OH^- связывают ионы H^+ в малодиссоциируемую молекулу воды (H_2O). Ионы хлора будут безучастными свидетелями протекающей реакции. Согласно реакции в ходе титрования ионы H^+ меняются на ионы Na^+ . Численные значения эквивалентных электропроводностей ионов при бесконечном разведении равны:°. При 25°C

$$(\text{H}\lambda^+) = 36,2 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^2/(\text{Na}\lambda/\text{кг-экв}^+) = 3,9 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^2/\text{кг-экв}$$

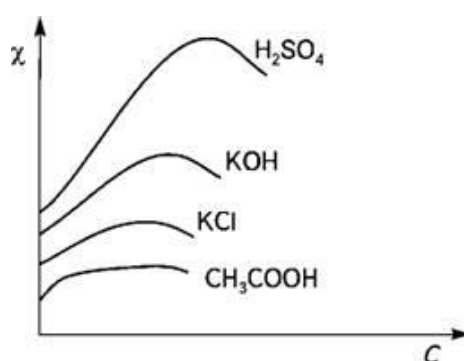


Рис.10.14. Зависимость электропроводности от концентрации.

Таким образом, электропроводность раствора при титровании уменьшается (рис.10.14.). После точки эквивалентности в растворе начинается накопление ионов OH^- , значение эквивалентной электропроводности ионов OH^- при бесконечном разведении равно:

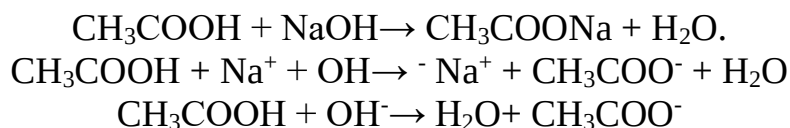
$$\text{OH}^- = - 205 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^2/\text{кг-экв}$$

Так как эквивалентная электропроводность ионов OH^- при бесконечном разведении велика, то электропроводность раствора начинает резко увеличиваться. Точка эквивалентности не всегда может быть выражена столь ярко, как на рисунке, она может быть размыта, в этом случае к кривой титрования следует провести касательные, их пересечение и даст точку эквивалентности. Расчет проводят по закону эквивалентов:

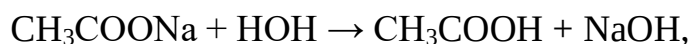
$$V_1 N_1 = N_2 V_2 \quad (13)$$

2. Титрование слабой кислоты сильным основанием

Титрование слабой кислоты сильным основанием рассмотрим на примере титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия, при этом протекают реакции:



В результате титрования образуется ацетат натрия, то есть соль, которая подвержена гидролизу:



При титровании смесей, например, смеси сильной и слабой кислот, на кривой титрования будет два излома: первый соответствует точке эквивалентности сильной кислоты, а второй — слабой (рис.10.15.). Кроме того, присутствие CH_3COONa способствует уменьшению диссоциации слабой кислоты (буферное действие). Эти противоположные эффекты дают кривые с минимумом, положение которого зависит как от концентрации, так и от силы кислоты.

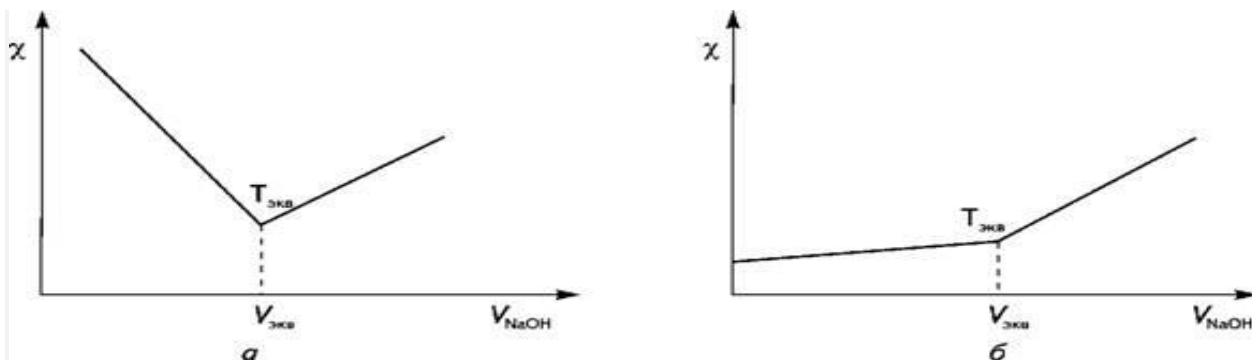
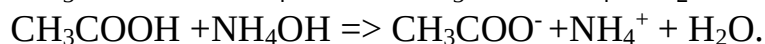
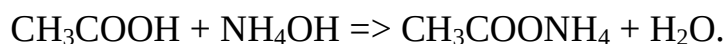


Рис.5. Кривые кондуктометрического титрования:

а — титрование сильной кислоты; б — титрование слабой кислоты

3. Титрование слабой кислоты слабым основанием

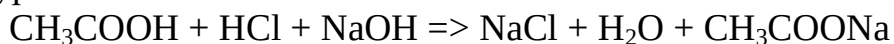
Титрование слабой кислоты сильным основанием рассмотрим на примере титрования уксусной кислоты гидроксидом аммония:



Так как концентрация ионов водорода очень мала, то наклон будет небольшой до точки эквивалентности. Также мала концентрация ионов гидроксила вследствие малой диссоциации раствора NH_4OH . Поэтому после точки эквивалентности резкого возрастания кривой наблюдаться не будет. Этот случай практически не используется из-за размытости точки эквивалентности. (рис.10.15.)

4. Титрование смеси сильной и слабой кислот сильным основанием

В качестве сильной кислоты выступает соляная кислота, а слабой является уксусная. Титрование проводится раствором щелочи. Реакция протекает по уравнению:



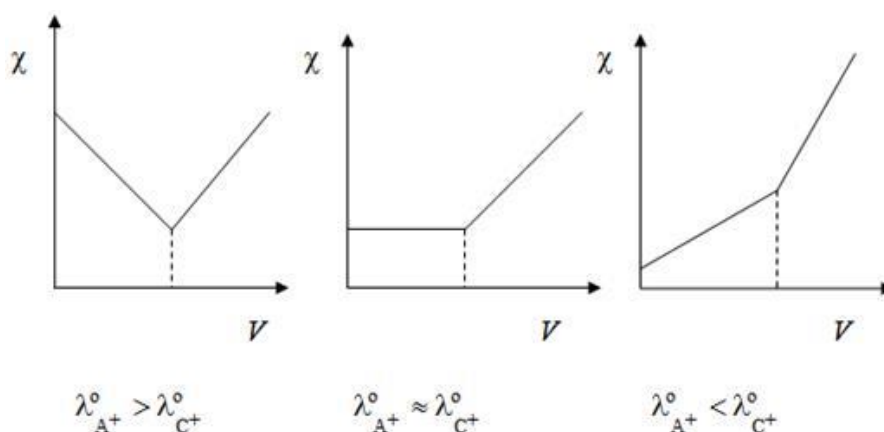


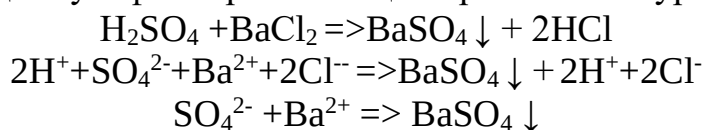
Рис.6. Кривые титрования смеси сильной и слабой кислоты с сильным основанием.

Результаты титрования представлены на рис. 10.16. В этом случае ход кривой изменяется и на кривой титрования наблюдается 2 точки – эквивалентности: первая точка будет соответствовать титрованию сильной кислоты (соляной), – вторая – слабой (уксусной). Объем, пошедший на титрование слабой кислоты, определяется по формуле:

$$V_1 = V(\text{HCl}); V(\text{CH}_3\text{COOH}) = V_2 - V(\text{HCl}) \quad (14)$$

Титрование соли солью, сопровождающееся образованием осадка.

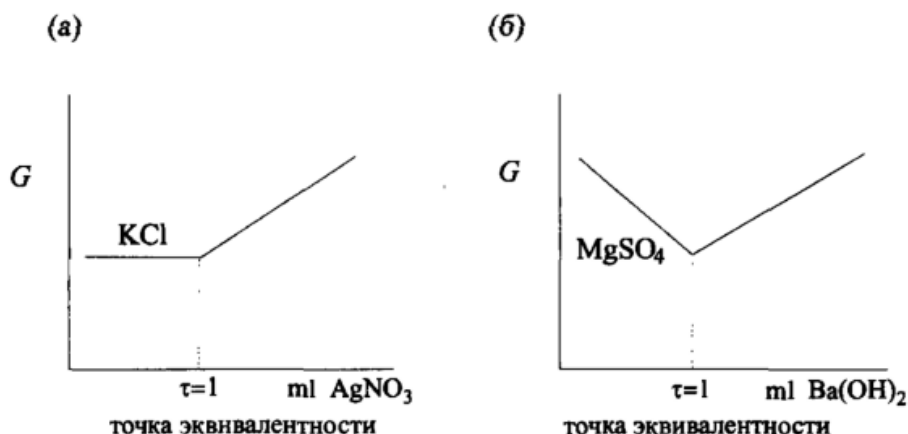
Проведем титрование серной кислоты раствором хлорида бария, при этом в осадок выпадет сульфат бария. Реакция протекает по уравнению:



Подвижности ионов водорода и бария составляют:

$$\begin{aligned} (\text{H}\lambda^+) &= 35,0 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^2/\text{кг-экв} \\ (\text{Ba}\lambda^{2+}) &= 4,2 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^2/\text{кг-экв}. \end{aligned}$$

На рис.10.17. представлен график титрования по реакции, когда в ходе реакции образуется осадок.



10.17. Кривые титрования соль с солью.

Можно титровать соль солью. В этом случае эквивалентные электропроводности ионов не сильно отличаются друг от друга, то точка эквивалентности будет размыта

Титрование находит широкое применение при анализе кислот, оснований их смесей, солей по методу осаждения, комплексообразования. Кондуктометрическое титрование тоже использует схему Кольрауша, только вместо ячейки используется стакан, куда наливают титруемое вещество и опускают жестко закрепленные Pt электроды, чтобы в течение опыта не изменялось сопротивление электродов, а, следовательно, оставалась постоянной величина I/S . При титровании раствор должен перемешиваться, поэтому используют магнитную мешалку. Кондуктометрическое титрование используют тогда, когда невозможно пользоваться индикатором.

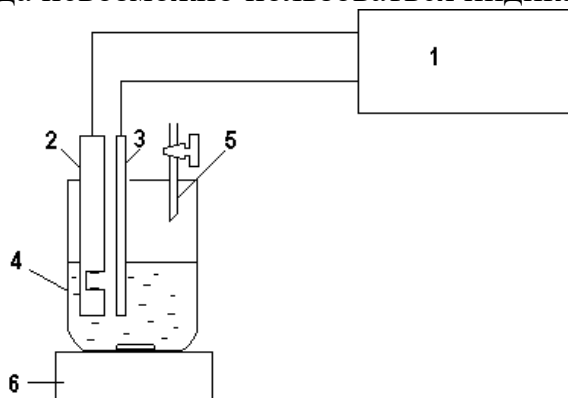


Рис.8. Схема установки для кондуктометрического титрования:

1. Измерительный преобразователь кондуктометра;
2. кондуктометрический датчик; 3. температурный датчик;
4. ячейка; 5. бюретка; 6. магнитная мешалка.

Характеристика метода:

1. точен; 2. объективен; 3. можно титровать мутные растворы;
4. можно определять одновременно несколько веществ; 5. можно титровать в автоматическом режиме.

Лекция №12

Виды и основы спектрального анализа. Методы оптического анализа. Основной закон поглощения света и его логарифмическая уравнение.

План:

1. Виды и основы спектрального анализа.
2. Методы оптического анализа.
3. Основной закон поглощения света и его логарифмическая уравнение.

Ключевые слова: оптика, адсорбция, электромагнит, молекула, атом, поглощение.

Оптические методы анализа классифицируют различным образом, а именно.

а) **По изучаемым объектам:** атомный и молекулярный спектральный анализ.

б) **По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.**

Различают следующие методы.

Атомно-абсорбционный анализ. В основе метода лежит измерение поглощения монохроматического излучения атомами определяемого вещества в газовой фазе после атомизации вещества.

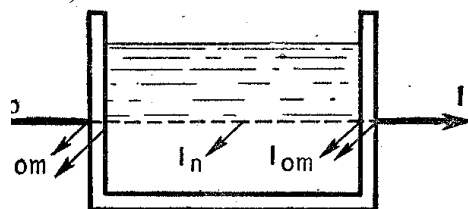
Эмиссионный спектральный анализ. В основе метода лежит измерение интенсивности света, излучаемого веществом (чаще всего - атомами или ионами) при его энергетическом возбуждении, например, в плазме электрического разряда.

Пламенная фотометрия. Основана на использовании газового пламени в качестве источника энергетического возбуждения излучения.

11.2. Спектрофотометрия и принципиальная схема прибора

Спектрофотометрия основана на измерении поглощения монохроматического света однородной, нерассеивающей системой в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях.

Спектрофотометрия (атомно-абсорбционная) — физико-химический метод исследования растворов и твёрдых веществ, основанный на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой (200—400 нм), видимой (400—760 нм) и инфракрасной (>760 нм) областях спектра. Основная зависимость, изучаемая в спектрофотометрии — зависимость интенсивности поглощения (как правило измеряется оптическая плотность - логарифм светопропускания, т.к. она зависит линейно от концентрации вещества) падающего света от длины волны. Спектрофотометрия широко применяется при изучении строения и состава различных соединений (комплексов, красителей, аналитических реагентов и др.), для качественного и количественного определения веществ (определения следов элементов в металлах, сплавах, технических объектах). Приборы спектрофотометрии — спектрофотометры. В спектрофотометре идет следующий процесс (рис 11.1.)



ис. 66. Прохождение светового потока через окрашенный раствор.

Рис.11.1. Прохождение светового потока через окрашенный раствор.

Законы поглощения света (законы колориметрии). Когда поток света (с интенсивностью I_a) падает на кювету с раствором, то часть его (с интенсивностью I_r) отражается от поверхности кюветы, часть (с

интенсивностью I_t) будет поглощаться раствором и часть пройдет через него (рис.11.1.).

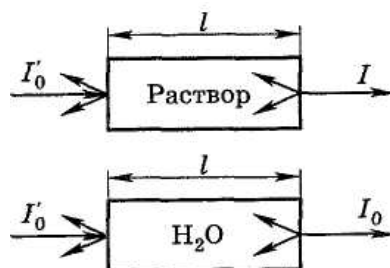


Рис.11.2. Принцип работы спектрофотометра.

11.3. Основной закон светопоглощения (Закон Бугера – Ламберта – Бера)

Закон связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя. Чтобы учесть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивность света, прошедшего через исследуемый раствор и растворитель (рис. 11.3.).

Рис. 11.3. Прохождение света через окрашенный раствор и растворитель



Поэтому между этими величинами будет следующая зависимость:

$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

П. Бугером и И. Ламбертом была установлена зависимость между толщиной слоя раствора и поглощением светового потока: слои вещества одинаковой толщины всегда поглощают одну и ту же часть падающего на них светового потока (закон Бугера — Ламберта):

$$I_t = I_0 e^{-kl},$$

где I_t -интенсивность светового потока после прохождения через раствор;

I_0 –интенсивность подающегося света;

e - основание натуральных логарифмов;

l -толщина слоя;

k -коэффициент поглощения.

Эту формулу можно записать, применив десятичную систему логарифмов:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kl}$$

Коэффициент поглощения k зависит только от природы растворенного вещества и длины волны света. Численно он равен обратной величине толщины слоя раствора, ослабляющего интенсивность светового потока в 10 раз:

$$k = \frac{1}{10}$$

Лекция №13.

Основы фотометрического анализа. Основные части и принципиальная схема фотометрического прибора. Методы определения концентрации. Основы нефелометрического и турбидиметрического анализа. Основы эмиссионно-спектрального анализа. Источники сдвига атомов. Основы пламенной фотометрии. Принципиальная схема прибора пламенной фотометрии.

Все вещества, поглощающие электромагнитное излучение, вещества, поглощающие излучение видимого спектра, характеризуются собственной окраской.

Фотометрический метод основан на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через вещество или его раствор. В зависимости от длины волны, ширина полосы излучения и способы измерения интенсивности светового потока, различают следующие фотометрические методы:

1) **Колориметрия** – основан на визуальном сравнении интенсивности окраски анализируемого раствора и интенсивности окраски раствора того же вещества известной концентрации (стандартный раствор). Субъективность визуальных восприятий световых оттенков или интенсивность окраски является недостатком.

2) **Фотоэлектроколориметрия** – основан на измерении интенсивности света в видимой части спектра. Для монохроматизации света применяют светофильтры.

3) Спектрофотометрия – основан на применении монохроматического света как в видимой так и в ультрафиолетовыми инфра красной областях света. Для монохроматизации света применяют дифракционные решётки и призмы.

Оптическая плотность зависит от толщины светопоглощающего слоя, от концентрации растворённого светопоглощающего вещества.

Фотоколориметрия — это анализ по поглощению полихроматического излучения анализируемым веществом. Колориметрия является частным случаем применения немонохроматического излучения, она основана на поглощении света окрашенными растворами. При поглощении системой некоторого количества лучистой энергии атомы будут возбуждаться и переходить на более высокий энергетический уровень. При однородной системе, которую мы имеем в случае спектрофотометрии и фотоколориметрии, количество энергии поглощения находится в прямой зависимости от концентрации вещества в растворе.

Интенсивность прошедшего через раствор света меняется не только от концентрации и высоты слоя раствора, но и от изменения интенсивности входящего светового потока. При фотоколориметрических определениях об интенсивности прошедшего через раствор света можно судить по силе фототока. Определения проводят в фотоэлектроколориметрах (ФЭК). В последние годы наиболее распространенными фотоэлектроколориметрами являются «двуплечие» колориметры — с двумя фотоэлементами, каждый из которых снабжен диафрагмой. Оба фотоэлемента включены в общую схему так, чтобы даваемые ими фототоки имели противоположное направление.

При одинаковой освещенности обоих фотоэлементов (одинаковая окраска стандартного и испытуемого растворов) токи от них в цепи гальванометра взаимно компенсированы и стрелка гальванометра стоит на нуле, что является признаком одинаковой интенсивности свет прошедшего через оба раствора. Небольшая разница в интенсивности окраски вызовет изменение фототока, которое можно заметить по отклонению стрелки гальванометра. В лабораториях часто применяются фотоэлектриметрические колориметры ФЭК-56, ФЭК-56М и др.

ФЭК-56 предназначается для измерения оптической плотности или светопропускания жидких растворов. Приемниками световой энергии служат два фотоэлемента; в качестве нуля прибора используется индикаторная лампа. Источником света в приборе служит лампа накаливания и ртутно-кварцевая лампа сверхвысокого давления. С этими лампами возможна работа в диапазоне длин волн от 315 до 630 мкм. При измерении в ультрафиолетовой области спектра используют ртутно-кварцевую лампу. Световой поток от источника света через светофильтр попадает на призму, делящую пучок на левый и правый. Источник света помещен в фокусе линз, и световые пучки, отражаясь от зеркала, выходят параллельными. далее световые потоки проходят через кюветы и попадают на линзы. В фокусе линз помещены матовые стекла, за которыми расположены фотоэлементы. В правый световой

пучок могут последовательно включаться кюветы с раствором и растворителем. Раздвижная диафрагма при вращении связанного с ней барабана меняет свою площадь, вследствие чего меняет интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент.

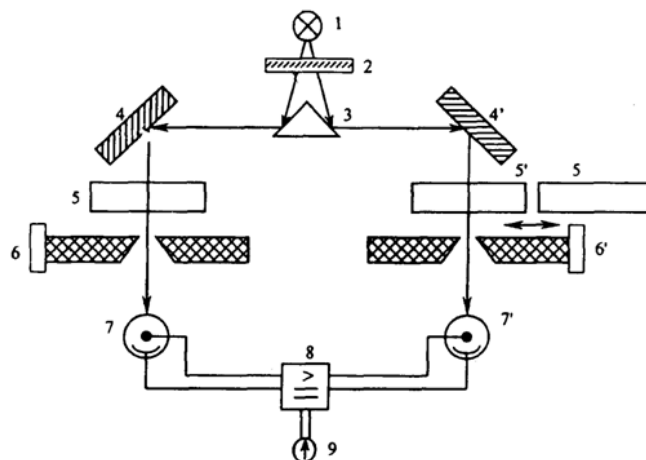


Рис. 11. 4. Принципиальная схема фотометрического двухлучевого прибора с компенсационным способом измерения: 1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — линза; 4, 4' — зеркала; 5, 5' — кюветы с раствором сравнения и фотометрируемым, соответственно; 6, 6' — щелевые диафрагмы; 7, 7' — фотоэлементы; 8 — усилитель; 9 — нуль-индикатор

Световой поток от источника света 1, пройдя светофильтр 2, попадает на линзу 3 и разделяется на два потока. При работе с прибором поступают следующим образом. После настройки электрического нуля прибора шкалу правого отсчетного барабана 6' устанавливают на нулевую отметку. Затем в левый световой поток устанавливают кювету с раствором сравнения 5, а в правый с фотометрируемым раствором 5'. За счет поглощения света фотометрируемым раствором интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент 7', будет меньше — фотометрическое равновесие будет нарушено. При вращении левого компенсационного барабана 6 ширина щели в нем уменьшится и стрелка нуль-индикатора 9 в момент компенсации встанет на нуль. Затем в правый световой поток вводят кювету с раствором сравнения 5. При этом фотометрическое равновесие вновь нарушается, так как увеличивается световой поток, падающий на правый фотоэлемент 7'. Вращением рукоятки правого отсчетного барабана 6', уменьшающего ширину щели, восстанавливают фотометрическое равновесие, о чем судят по приведению стрелки нуль-индикатора 9 к нулю. Результат измерения считывают по шкале правого барабана 6'.

11.5. Методы определения концентрации

Определение концентрации осуществляется тремя способами:

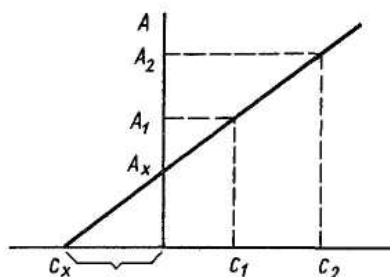
1. Метод градуировочного графика. Готовят серию из 4 – 6 растворов

определяемого вещества с известной концентрацией, измеряют их оптическую плотность при одинаковых условиях, строят график зависимости оптической плотности A от концентрации C .

2.Метод добавок. Сначала измеряют оптическую плотность A_x раствора с неизвестной концентрацией (c_x), а затем к анализируемому раствору последовательно добавляют определенные количества раствора определяемого компонента, измеряют оптическую плотность и строят градуировочный график (рис. 11.5.).

Рис. 11.5. Градуированный график в методе добавок

Отсекаемый отрезок является определяемой концентрацией c_x . Важно



правильно выбрать количество добавки. Погрешность будет наименьшей, если первая добавка близка к определяемому количеству, а вторая – в 2 раза больше первой. Такие добавки должны обеспечить угол наклона прямой, близкий к 45° . Метод добавок позволяет учесть влияние других компонентов на результаты определения.

3.Дифференциальный метод. В этом методе в кювету сравнения помещают не растворитель или холостой раствор, а раствор определяемого вещества с известной концентрацией. Настройку прибора на нуль проводят с помощью поглощающих растворов. Причем в качестве раствора сравнения может быть выбран как первый раствор серии эталонов, так и любой из них. В последнем случае говорят о методе двухсторонней дифференциальной спектрофотометрии. Например, на рис. 11.6. представлен градуировочный график при определении больших количеств перманганата калия, где измерение оптической плотности проводилось относительно предпоследнего раствора №5 градуировочной серии:

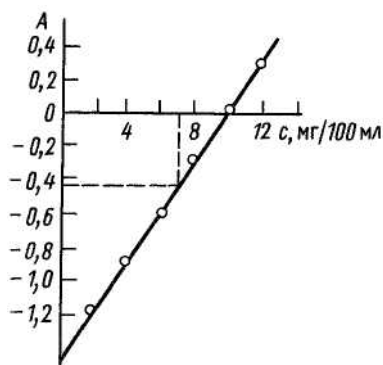


Рис. 11.6. Градуированный график дифференциальной фотометрии.

Основы нефелометрического и турбидиметрического анализа

Нефелометрия (от греч. слова — «облако» и «измеряю») — метод исследования и анализа вещества по интенсивности светового потока, рассеиваемого взвешенными частицами данного вещества. Интенсивность рассеянного светового потока зависит от множества факторов, в частности от **концентрации частиц** в анализируемой пробе. Большое значение при нефелометрии имеет **объём частиц, рассеивающих свет**. **Важное требование к реакциям**, применяемым при нефелометрии, заключается в том, что продукт реакции должен быть **практически нерастворим и представлять собой суспензию (взвесь)**. Для удержания **твёрдых частиц во взвешенном состоянии** применяются **различные стабилизаторы (например, желатин), предотвращающие коагуляцию частиц**.

Для измерения интенсивности рассеянного света используются специальные приборы — **нефелометры**. Их действие основано на уравнивании двух световых потоков: одного от рассеивающей взвеси, другого от матового или молочного стеклянного рассеивателя прибора. Один из вариантов нефелометрии — нефелометрическое титрование, в котором **раствор анализируемого вещества титруют раствором осадителя**. В процессе титрования интенсивность рассеянного света увеличивается пропорционально количеству образующихся частиц. В точке эквивалентности рост помутнения прекращается. По излому кривой титрования находят объём затраченного на реакцию осадителя.

Погрешность при этом составляет от 5 до 10 %.

Нефелометрия используется преимущественно для **определения хлоридов (в виде взвеси AgCl), сульфатов (в виде взвеси BaSO_4) при анализе различных материалов, например руд, минералов**. Нефелометрию также применяют для **определения размеров и формы диспергированных частиц, молекулярной массы полимеров, изучения коагуляции**.

Для **химического количественного анализа**, в котором измеряется концентрация или размер частиц по интенсивности света, рассеянного дисперсными системами. Относится к концентратомерам для физически неоднородных сред (аэрозолей, туманов, взвесей, эмульсий).

Нефелометры используются для измерения аэрозолей из непоглощающих свет частиц. Для непоглощающих свет частиц коэффициенты рассеяния и пропускания равны. Нефелометры используют метод спектральной прозрачности. При достаточно высокой влажности воздуха частицы аэрозоля, образующийся за счет поглощения водяного пара гигроскопическими веществами, более чем в 10 раз превосходят по массе исходные частицы и показатель преломления таких частиц ближе к показателю преломления воды.

Нефелометр для определения прозрачности воздуха включает в себя камеру, в которую засасывается проба воздуха. Камера освещается мощным пучком света. По рассеиванию лучей на капельках тумана, пыли и других примесях можно определить прозрачность и расстояние видимости атмосферы. Также существуют устройства, которые не используют камеры — луч идет в открытом пространстве. При установке вне помещений (например, аэродроме) измерение бескамерным устройством происходит с учётом воздействия осадков. Нефелометры на практике используются для оценки метеорологической дальности видимости.

Нефелометрия основана на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой. Турбидиметрия основана на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через дисперсную систему.

Турбидиметрия (от лат. *turbidus* —мутный) — **количественный анализ** состава и свойств веществ, основанный на измерении количества света, поглощаемого подкрашенной **суспензией**

Принцип метода основан на измерении интенсивности света определённой длины волны, прошедшего через кювету содержащую коллоидный раствор, чаще всего через **суспензию**, образованную частицами определяемого вещества.

Метод похож на метод **нефелометрии**, однако в отличие от него, **аналитическим сигналом служит интенсивность не рассеянного света**, а прошедшего, что роднит турбидиметрию со **спектофотометрией**.

Турбидиметрическое **титрование** — определение концентрации вещества в растворе по максимуму помутнения на кривой титрования раствора

Нефелометрия и турбидиметрия методы количественного химического анализа, основанные на измерении интенсивности света, соответственно рассеянного исследуемой дисперсной системой (суспензия или аэрозоль) и прошедшего через нее. В случае взвеси при достаточном разбавлении интенсивность I_n света, рассеянного в направлении, перпендикулярном лучу падающего света, определяется по закону Рэлея:

$$I_n = K I_0 / x^4 \sum_{i=1}^n N_i V_i$$

где, K -коэффициент пропорциональности;

I_0 - интенсивность падающего света с длиной волны λ ;

N_i - число частиц объемом;

V_i в единице объема взвеси;

n -число групп, объединяющих частицы одинакового размера.

При заданном распределении частиц по размерам интенсивность I_n пропорциональна концентрации C исследуемого вещества (дисперсной фазы). Концентрацию определяемого вещества в нефелометрии и турбидиметрии находят по градуировочным графикам в координатах соответственно:

$$I_n - C = \lg(I_0/I_T) - C$$

или визуальным сравнением исследуемой взвеси с серией взвесей с известными концентрациями определяемого вещества. Нижние границы определяемых содержаний в нефелометрии достигают 10-4 %; в

турбидиметрии они несколько выше; погрешности 5-10%. Применяется также нефелометрическое и турбидиметрическое титрование, при которых исследуемый раствор титруют раствором осадителя; точку эквивалентности устанавливают по излому на кривых титрования, т.е. зависимостях I_v или $\lg(I_0/I_T)$ соответственно от объема раствора осадителя.

Основы эмиссионно-спектрального анализа

Атомно-эмиссионная спектроскопия (спектрометрия), АЭС или атомно-эмиссионный спектральный анализ — совокупность методов элементного анализа, основанных на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. Обычно эмиссионные спектры регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн от ~ 200 до ~ 1000 нм. (Для регистрации спектров в области < 200 нм требуется применение вакуумной спектроскопии, чтобы избавиться от поглощения коротковолнового излучения воздухом. Для регистрации спектров в области > 1000 нм требуются специальные инфракрасные или микроволновые детекторы.)

АЭС-способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно-связанную плазму, тлеющий разряд и др. **АЭС-самый распространённый экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля промышленного производства, поиска и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т.д. Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа, являются возможности бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.**

Процесс атомно-эмиссионного спектрального анализа состоит из следующих основных звеньев:

1. Пробоподготовка (подготовка образца);
2. Испарение анализируемой пробы (если она не газообразная);
3. Диссоциация — атомизация её молекул;
4. Возбуждение излучения атомов и ионов элементов пробы;
5. Разложение возбужденного излучения в спектр;

6.Регистрация спектра;

7.Идентификация спектральных линий — с целью установления элементного состава пробы (качественный анализ);

8.Измерение интенсивности аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественному определению;

9.Нахождение количественного содержания элементов с помощью установленных предварительно градуировочных зависимостей.

Эмиссионный спектральный анализ вещества – метод исследования, в основе которого лежит регистрация электромагнитного излучения, полученного в результате переходов частиц с уровней высоких энергий на низшие энергетические уровни. Так, по типу взаимодействия излучения с материей, спектры делятся на эмиссионные (спектры излучения), абсорбционные (спектры поглощения) и спектры рассеяния. Электромагнитный спектр — совокупность всех диапазонов частот электромагнитных волн.

11.8. Источники сдвига атомов

Электрон в атоме находится в связанном состоянии; находясь на возбуждённом уровне, он обладает потенциальной энергией, которая пропорциональна его расстоянию от ядра. Эта энергия обычно измеряется в электрон-вольтах (эВ), и максимальное её значение равно энергии, которую надо передать электрону, чтобы сделать его свободным (оторвать от атома). По мере перехода электрона (в атоме) на более низкие уровни потенциальная энергия уменьшается, но превращается не в кинетическую, а в энергию излучаемых фотонов. Согласно квантово-механической модели атома связанный электрон может занимать только дискретный набор разрешённых энергетических уровней — состояний с определённой энергией. На низшее из разрешённых энергетических состояний называется *основным* (потенциальная энергия равна нулю — электрон глубже падать уже не может), а все остальные — возбуждёнными.

Для перехода электрона с одного энергетического уровня на другой нужно передать ему или отнять у него энергию. Эту энергию можно сообщить атому путём удара другой частицей либо путём поглощения или, соответственно, испускания фотона, причём энергия этого фотона равна абсолютной величине разности энергий начального и конечного уровней электрона. Частота испускаемого излучения пропорциональна энергии фотона, поэтому переходы между разными энергетическими уровнями проявляются в различных областях электромагнитного спектра. Каждый химический элемент имеет уникальный спектр испускания, который зависит от заряда ядра, заполнения электронных оболочек, взаимодействия электронов, а также других факторов. Когда излучение с непрерывным спектром проходит через вещество (например, газ или плазму), некоторые фотоны поглощаются атомами или ионами, вызывая электронные переходы

между энергетическими состояниями, разность энергий которых равна энергии поглощённого фотона. Затем эти возбуждённые электроны спонтанно возвращаются на уровень, лежащий ниже по шкале энергии, снова испуская фотоны. Испущенные фотоны излучаются не в том направлении, в каком падал поглощённый, а произвольно в телесном угле 4π стерадиан. В результате в непрерывном спектре появляются участки с очень низким уровнем излучения, то есть темные линии поглощения. Таким образом, вещество ведёт себя как фильтр, превращая исходный непрерывный спектр в спектр поглощения, в котором имеются серии тёмных линий и полос. При наблюдении с тех углов, куда не направлено исходное излучение, можно заметить излучение с эмиссионным спектром, испускаемое атомами. Спектроскопические измерения энергии, амплитуды и ширины спектральных линий излучения позволяют определить вид излучающего вещества и физические условия в нём. Более детальный анализ спектральных линий показал, что некоторые из них обладают тонкой структурой, то есть расщеплены на несколько близких линий.

В узком смысле «тонкой структурой» спектральных линий принято называть их расщепление, происходящее из-за спин-орбитального взаимодействия между спином и вращательным движением электрона. Взаимодействие магнитных моментов электрона и ядра приводит к сверхтонкому расщеплению спектральных линий, которое, как правило, меньше, чем тонкое. Если поместить атом во внешнее магнитное поле, то также можно заметить расщепление спектральных линий на две, три и более компонент — это явление называется эффектом Зеемана. Он вызван взаимодействием внешнего магнитного поля с магнитным моментом атома, при этом в зависимости от взаимной ориентации момента атома и магнитного поля энергия данного уровня может увеличиться или уменьшиться.

При переходе атома из одного расщеплённого состояния в другое будет излучаться фотон с частотой, отличной от частоты фотона при таком же переходе в отсутствие магнитного поля. Если спектральная линия при помещении атома в магнитное поле расщепляется на три линии, то такой эффект Зеемана называется *нормальным* (простым). Гораздо чаще в слабом магнитном поле наблюдается *аномальный* (сложный) эффект Зеемана, когда происходит расщепление на 2, 4 или более линий (аномальный эффект происходит из-за наличия спина у электронов). При увеличении магнитного поля вид расщепления упрощается, и аномальный эффект Зеемана переходит в нормальный. Присутствие электрического поля также может вызвать сравнимый по величине сдвиг спектральных линий, вызванный изменением энергетических уровней. Это явление известно, как эффект Штарка.

Если электрон находится в возбуждённом состоянии, то взаимодействие с фотоном определённой энергии может вызвать вынужденное излучение дополнительного фотона с такой же энергией — для этого должен существовать более низкий уровень, на который возможен переход, и разность энергий уровней должна равняться энергии фотона. При вынужденном

излучении эти два фотона будут двигаться в одном направлении и иметь одинаковую фазу. Это свойство используется в лазерах, которые могут испускать когерентный пучок света в узком диапазоне частот.

11.9. Основы пламенной фотометрии. Принципиальная схема прибора пламенной фотометрии

Пламенная фотометрия - оптический метод количественного элементного анализа по атомным спектрам испускания, один из вариантов эмиссионной спектрометрии. Для получения спектров анализируемую пробу переводят в атомарный пар в пламени. Определяемое излучение выделяется узкополосным фильтром или монохроматором. Метод пламенной фотометрии применяют для определения щелочных (Na, K, Li, Rb, Cs) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов в природных, питьевых, минеральных, сточных водах, напитках, поваренной соли, фармпрепаратах, биологических жидкостях, почвах, минералах и горных породах, стекле, удобрениях, топливах и смазках.

Пламенно-фотометрический (эмиссионный) метод используется в аналитической практике не более четырех десятилетий, несмотря на то, что впервые был предложен именно для этих целей Бунзен и Кирхгофом в середине XIX века. Он основан на измерении интенсивности излучения возбуждаемых в пламени атомов. Дальнейшим развитием пламенно-фотометрического метода стал атомно-абсорбционный анализ. Этот метод, основанный на поглощении характеристического излучения невозбужденными атомами, был предложен в 1955 г. австралийским ученым А. Уолшем, разработавшим оригинальный источник монохроматического света - лампу с полым катодом.

В почвенно-агрохимических исследованиях пламенно-фотометрический метод применяется главным образом для определения натрия, калия и кальция в золе растений и почвенных вытяжках. Пламенно-фотометрический метод отличается как доступностью оборудования и простотой его эксплуатации, так и высокой производительностью. В настоящее время атомно-абсорбционный метод используется для анализа более 70 элементов. Он стал основным аналитическим методом в металлургии и геохимии, однако в почвенно-агрохимических исследованиях применяется главным образом для анализа микроэлементов и не получил пока столь широкого распространения, как пламенно-фотометрический, вследствие сложного оборудования и трудностей эксплуатации. В атомно-абсорбционном методе термическая энергия пламени также используется на испарение растворителя и разложение соединений на атомы. Но в отличие от метода пламенной фотометрии, здесь представляют интерес атомы, находящиеся в пламени в основном (невозбужденном) состоянии. Они способны поглощать (абсорбировать) характеристическое излучение, эмитируемое

дополнительным источником при возбуждении в нем атомов анализируемого элемента.

В процессе абсорбции электрон переходит с основного энергетического уровня на более высокий. При этом интенсивность возбуждающего света данной частоты понижается. Здесь, как и в молекулярной абсорбционной спектроскопии, действует закон Ламберта- Бугера-Бера:

$$A = \lg(I_0/I) = K l C,$$

где A — величина, характеризующая уровень поглощения света (абсорбция);

I_0 — начальная интенсивность проходящего света;

K — коэффициент поглощения;

l — толщина поглощающего слоя;

C — концентрация определяемого элемента. Из этой формулы следует, что зависимость между поглощением света и концентрацией элемента линейна. В свою очередь, поглощение света зависит от заселенности основного уровня: увеличение любым путем числа атомов в пламени приводит к увеличению чувствительности определения. Однако увеличение числа атомов в возбужденном состоянии за счет атомов, находящихся в основном состоянии, приведет к увеличению чувствительности эмиссионного метода и к уменьшению чувствительности абсорбционного. Прибор имеет три фотометрических головки с фотоэлементами и светофильтрами, приспособленными для определения K^+ , Na^+ , Ca^{2+} . Одновременное присутствие всех трех или других посторонних ионов не мешает определению каждого, так как характеристические линии K^+ , Na^+ , Ca^{2+} достаточно удалены друг от друга и хорошо разделяются.

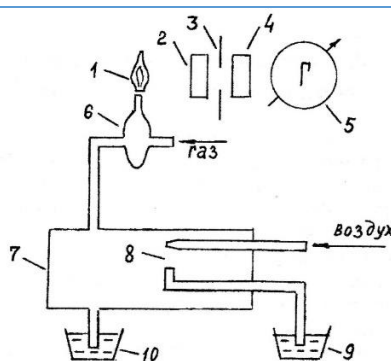


Рис.11.7. Принципиальная схема пламенного фотометра: 1 - пламя, 2 - светофильтр, 3 - диафрагма, 4 - фотоэлемент, 5 - гальванометр, 6 - смеситель, 7 - распылительная камера, 8 - распылитель, 9 - стаканчик с исследуемым веществом, 10 - водяной затвор.

Лекция 14

Виды и основы хроматографического анализа. Методы выделения веществ из хроматографической колонки. Основы адсорбционной и осадительной хроматографии. Основы разделительной хроматографии. Основы ионообменной хроматографии.

Среди химических, физических и физико-химических методов анализа, используемых для разделения, видное место занимает хроматографические методы.

Широкое распространение хроматографические методы получили благодаря эффективности, простоте эксперимента, селективности, экспрессности возможности автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Отличительной чертой хроматографических методов является их универсальность, т.е. возможность использования для разделения и определения твёрдых, жидких и газообразных неорганических и органических соединений с близкими свойствами. Хроматография даёт возможность проводить качественный и количественный анализ исследуемых объектов, изучать физико-химические свойства веществ, осуществлять контроль и автоматическое регулирование технологических процессов. В последнее время хроматография — один из основных методов контроля окружающей среды.

Хроматография (от др.-греч. слова — «цвет») — метод разделения и анализа смесей веществ, а также изучения физико-химических свойств веществ. Основан на распределении веществ между двумя фазами — неподвижной (твёрдая фаза или жидкость, связанная на инертном носителе) и подвижной (газовая или жидкая фаза, элюент). Метод хроматографии был впервые применён русским учёным-ботаником Михаилом Семеновичем Цветом в году. Название метода связано с первыми экспериментами по хроматографии, в ходе которых разработчик метода Михаил Цвет разделял ярко окрашенные растительные пигменты. Для разделения и количественного определения аминокислот особенно эффективными оказались методы распределительной, адсорбционной и ионообменной хроматографии.

Большое применение, в частности, получил метод Мура и Стейна, в котором исследуемый раствор пропускают через колонку, наполненную или крахмалом (твёрдый полярный адсорбент), или ионообменной смолой (сочетание адсорбции с ионным обменом), и затем связанные на колонке вещества вымывают с различной скоростью подходящими растворителями. Сбор и анализ отдельных фракций осуществляются при помощи автоматических приспособлений. Метод Мура и Стейна позволяет получить через 24 часа данные о полном аминокислотном составе образца белка, используя при этом только 2,5—3,5 мг белка. Для оценки эффективности и значения этого метода полезно напомнить, что старые и более грубые аналитические приемы требовали для получения данных о полном аминокислотном составе белка нескольких недель трудоемкой работы, связанной с расходом десятков граммов белка.

Хроматографию упрощённо можно рассматривать как последовательность непрерывных ступеней уравнивания, происходящих в ходе процесса разделения. В небольшой секции колонки («тарелке») устанавливается равновесие между количеством вещества в подвижной и неподвижной фазах, которое описывается константой распределения K , характерной для данного типа вещества. Далее та часть вещества, которая находится в подвижной фазе, переносится с её потоком к следующей секции колонки. Здесь также происходит установление равновесия между фазами.

Существуют различные способы классификации хроматографических методов.

По физической природе неподвижной и подвижной фаз.

1. Жидкостная хроматография (если подвижная фаза жидкая).

Жидкостную хроматографию, в свою очередь, можно разделить в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы на *твёрдо-жидкофазную (ТЖХ)* — неподвижная фаза твёрдая и *жидко-жидкофазную*

хроматографию (ЖЖХ) — неподвижная фаза жидкая. ЖЖХ часто называют распределительной хроматографией.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) один из эффективных методов анализа и разделения сложных смесей. Принцип хроматографического разделения также лежит в основе ряда технологических процессов. Принцип жидкостной хроматографии состоит в разделении компонентов смеси, основанном на различии в равновесном распределении их между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых неподвижна, а другая подвижна. Отличительной особенностью ВЭЖХ является использование высокого давления (до 400 бар) и мелкозернистых сорбентов (до 1.8 мкм). Это позволяет разделять сложные смеси веществ быстро и полно (среднее время анализа от 3 до 30 минут).

2. Газовая хроматография (если подвижная фаза газообразная).

Газовую хроматографию в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы делят на *газоадсорбционную (ГТХ, ГАХ)* и *газожидкостную (ГЖХ) или газораспределительную.*

В зависимости от природы процесса, обуславливающего распределение сорбатов между подвижной и неподвижной фазами.

1. Адсорбционная хроматография — разделение за счёт адсорбции основано на различии адсорбируемости компонентов смеси на данном адсорбенте.

2. Распределительная хроматография — разделение основано на различии в растворимости сорбатов в подвижной и неподвижной фазах или на различии в стабильности образующихся комплексов.

3. Ионообменная хроматография — разделение основано на различии констант ионообменного равновесия.

4. Осадочная хроматография — разделение основано на различной растворимости осадков в подвижной фазе.

По технике выполнения (характеру процесса) Разделяют хроматографию на:

- 1.колоночную (неподвижная фаза находится в колонке);
- 2.плоскостную (планарную) — бумажную и тонкослойную (неподвижная фаза — лист бумаги или тонкий слой сорбента на стеклянной или металлической пластинке);
- 3.капиллярную (разделение происходит в плёнке жидкости или слое сорбента, размещённом на внутренней стенке трубки);
- 4.хроматографию в полях (электрических, магнитных, центробежных и других сил).

По агрегатному состоянию фаз

- **Газовая хроматография**
- **Газо-жидкостная хроматография**
- **Газо-твёрдофазная хроматография**
- **Жидкостная хроматография**
- **Жидкостно-жидкостная хроматография**
- **Жидкостно-твёрдофазная хроматография**
- **Жидкостно-гелевая хроматография**
- **Сверхкритическая флюидная хроматография**

Следует иметь в виду, что в осадочной хроматографии повторное использование колонки в отличие от адсорбционной и ионообменной хроматографии вследствие необратимого расхода осадителя невозможно.

12.2. Методы выделения веществ из хроматографической колонки

Рассмотрим движение по колонке хроматографируемого вещества под действием потока газа-носителя, сделав следующие три, упрощающие моделирование хроматографического процесса, допущения:

- 1.хроматографическая колонка содержит неподвижную фазу и подвижную

газовую фазу, которая непрерывно движется вдоль колонки со средней линейной скоростью “ u ”, причем скорость потока газа-носителя остается постоянной по длине и поперечному сечению колонки в процессе всего разделения. Молекулы разделяемых соединений перемещаются вдоль колонки только в объеме газовой фазы со средней скоростью движения газаносителя;

2.молекулы разделяемых соединений находятся в динамическом равновесии между газовой и неподвижной фазами, причем на состояние равновесия распределения i -компонента не оказывают влияние другие компоненты анализируемой смеси;

3.перепадом давления газа-носителя вдоль колонки можно пренебречь вследствие его незначительности. Температура, диаметр колонки, свойства неподвижной фазы остаются постоянными по всей длине колонки и в течение всего времени процесса разделения. С учетом отмеченных упрощений процесс перемещения хроматографируемого соединения вдоль колонки можно рассматривать как многоступенчатый процесс последовательных переходов, скачков его молекул вдоль колонки (рис.12.1.).

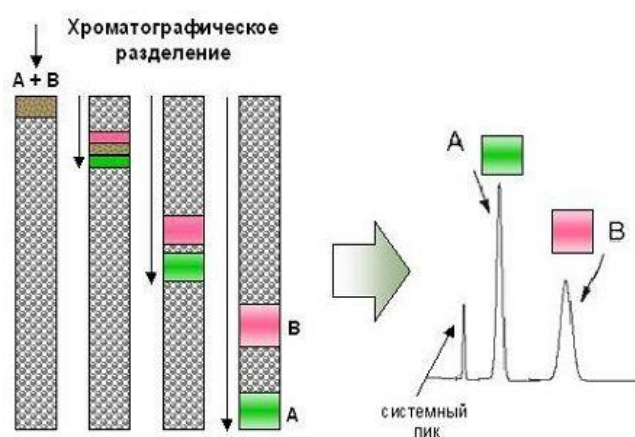


Рис.12.1. Схема перемещения молекул исследуемого соединения по колонке. A и B неподвижная фаза.

Молекулы исследуемого соединения находятся в хроматографической колонке в двух фазах: неподвижной фазе, которая сорбирует (и, следовательно, удерживает) молекулы, и подвижной газовой фазе. Отношение

концентрации вещества “i ” в неподвижной фазе Сн к его концентрации в газовой фазе Первая основана на законах стехиометрии, приложимых к реакциям ионного обмена. Вторая-основана на молекулярной адсорбции, которая обычно подчиняется закономерностям, выражаемым изотермами адсорбции Лэнгмюра или Фрейндлиха. Поэтому в молекулярной хроматографии отдельные вещества могут десорбироваться и элюироваться (вымываться) чистым растворителем, тогда как в случае ионообменной хроматографии в качестве элюента необходим раствор электролита. Метод по чувствительности и возможности идентификации, наряду с методом бумажной хроматографии, превосходит все приемы разделения и концентрирования малых количеств веществ из сложных смесей. Он нашел весьма широкое применение при анализе органических соединений. В неорганическом анализе тонкослойная хроматография используется сравнительно недавно, однако области ее применения расширяются с каждым днем.

Методы разделения неорганических ионов выполнены в большинстве случаев на закрепленном слое сорбента (силикагель с добавкой гипса или крахмала) методом восходящей хроматографии. Обычно сочетаются распределительная тонкослойная хроматография с ионообменной и адсорбционной. Выбор сорбента-носителя, способа проведения (восходящая и нисходящая хроматография на закрепленном или незакрепленном слое сорбента-носителя) и метода хроматографирования (распределительная, ионообменная, адсорбционная хроматография) открывают широкие возможности для использования тонкослойной хроматографии в исследованиях систем, содержащих неорганические ионы.

12.3. Хроматограмма

Концентрации разделяемых веществ на выходе из колонки фиксируются детектором и представляются регистратором в виде непрерывной зависимости сигнала детектора от времени или объема газа-носителя, вышедшего из колонки. Эта зависимость сохранила название, данное

М. С. Цветом – хроматограмма. При использовании дифференциальных детекторов хроматограмма состоит из пиков, похожих на Гауссовы кривые распределения ошибок (рис. 12.2.).

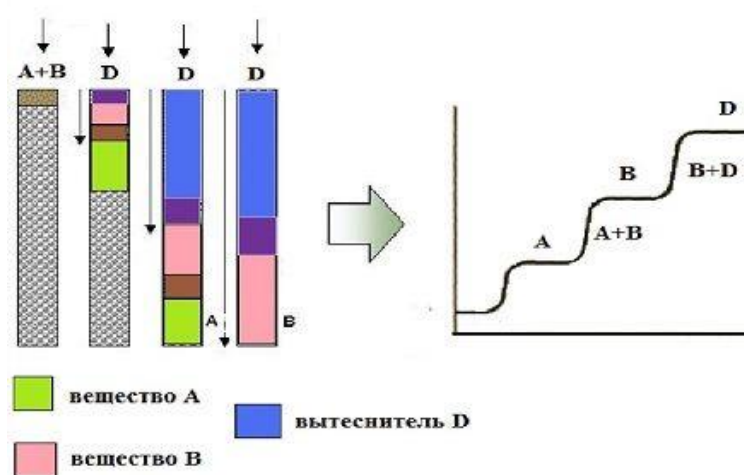


Рис.12.2. Хроматограмма изучения сложных веществ.

Момент ввода пробы является точкой отсчета начала процесса хроматографирования и должен быть отмечен на хроматограмме. Время, прошедшее от момента ввода пробы до регистрации на хроматограмме максимальной концентрации (максимума пика) компонента, называется временем удерживания данного компонента. Значение времени удерживания рассчитывается на основании измеренного по хроматограмме расстояния от момента ввода пробы до регистрации максимума пика и используемой скорости движения диаграммной ленты регистратора. Объем газа-носителя, вышедшего из колонки за время удерживания данного компонента, называется удерживаемым объемом данного компонента. Для его расчета необходимо дополнительно измерить скорость потока газа-носителя на

выходе из детектора. Рис 12.2. Хроматограмма разделения трехкомпонентной смеси. Названные параметры удерживания являются абсолютными параметрами удерживания, поскольку они характеризуют не только интенсивность t_1 t_2 t_3 сигнал детектора t , мин взаимодействия разделяемых веществ с неподвижной фазой, но и процессы, учитывающие пребывание разделяемых веществ в газе-носителе во внутреннем объеме хроматографической колонки. Абсолютные значения параметров удерживания существенно зависят от большого числа параметров, характеризующих условия процесса разделения, и поэтому не могут выступать в качестве индивидуальных характеристик разделяемых компонентов. Поскольку разделяемые соединения не вступают в какие-либо ощутимые взаимодействия с газом-носителем, время пребывания каждого из них в объеме газа-носителя в колонке является постоянным, одинаковым для всех разделяемых компонентов и определяется величиной внутреннего объема колонки, не заполненного твердой насадкой и скоростью потока газа-носителя. Время пребывания разделяемых компонентов в неподвижной фазе, напротив, зависит только от индивидуальных особенностей взаимодействия разделяемых компонентов с неподвижной фазой. Вследствие различия этих особенностей взаимодействия для разделяемых веществ оно оказывается различным и является индивидуальной характеристикой разделяемых соединений на данной неподвижной фазе в данных условиях, используемой для качественного анализа. В отличие от абсолютного времени удерживания этот параметр.

12.4. Основы адсорбционной и осадительной хроматографии

Методы хроматографического анализа подразделяются на молекулярную или адсорбционную хроматографию, осадочную, распределительную и ионообменную хроматографию. В большинстве методов классической жидкостной хроматографии используются такие

пористые насадки, как силикагель, окись алюминия и ионообменные смолы . В адсорбционной (включая ионообменную) хроматографии эти материалы применяются по-зонам. Размывание зоны уменьшается при ускорении процесса десорбции в неподвижной фазе. Это достигается за счет использования тонких пленок неподвижной фазы в распределительной хроматографии и частиц малого размера в эксклюзионной, адсорбционной и ионообменной хроматографии. Высокая диффузионная подвижность увеличивает скорость десорбции. Таким образом, в данном случае наблюдается как раз противоположное влияние диффузионной способности вещества на размывку. Существуют четыре вида хроматографического анализа адсорбционная хроматография, осадочная хроматография, распределительная хроматография и газо-жидкостная хроматография. В зависимости от механизма адсорбции растворенного вещества адсорбционная хроматография может быть разделена на два подвида молекулярная хроматография и ионообменная хроматография. С помощью молекулярной хроматографии разделяют неэлектролиты в неводных растворах. Ионообменная хроматография используется для разделения ионов. Для полного смеси компонентов, которое трудно выполнить, например, методом адсорбционной или ионообменной хроматографии.

При адсорбционной хроматографии неподвижная фаза должна удерживать разделяемые вещества. Подвижная фаза, т.е. растворитель, должна обеспечивать различную емкость колонки и эффективное разделение за приемлемое время.

Неподвижные фазы – это адсорбенты различных типов (полярные, неполярные, пористые носители). Это тонкодисперсные пористые материалы.

Полярные адсорбенты (SiO_2 , Al_2O_3 , оксиды металлов, флоросил). Все эти адсорбенты имеют на поверхности слабокислотные OH - группы, способные удерживать вещества с основными свойствами. Эти адсорбенты применяют для разделения неполярных соединений и

соединений со средней полярностью. Недостаток полярных адсорбентов - высокая чувствительность к содержанию H_2O в растворах, например, силоксановые группы $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ на поверхности SiO_2 в присутствии воды переходят в силанольные $\equiv \text{Si}-\text{OH}$.

Неполярные адсорбенты - графитовая сажа, кизельгур, диатомит. Используют также сорбенты с привитыми неполярными фазами, например, силикагель с алкилсилильными группами от C_2 до C_{22} .

Кроме того, используют поверхностно-пористые носители — стеклянные шарики, покрытые тонким пористым слоем активного полярного или неполярного сорбента.

Подвижные фазы: Подвижная фаза должна растворять анализируемую пробу, обладать малой вязкостью, должны быть инертной по отношению к материалам всех частей хроматографа.

Для SiO_2 растворители — CCl_4 , C_6H_6 , CHCl_3 , диоксан, ацетонитрил. Применяют пропанол, изопропанол, этанол. Часто применяют не индивидуальный растворитель, а их смесь. Иногда применяют метод ступенчатого или градиентного элюирования, т.к. одна подвижная фаза в качестве элюента может не разделить все компоненты пробы за приемлемое время.

Механизм удерживания чаще всего смешанный, т.е. удерживание происходит по адсорбционному, распределительному, эксклюзионному механизмам.

Осадительная хроматография — метод хроматографии, основанный на способности разделяемых веществ образовывать малорастворимые соединения с различными произведениями растворимости.

В качестве неподвижной фазы выступает инертный носитель, покрытый слоем осадителя; разделяемые вещества, находящиеся в подвижной фазе, вступают во взаимодействие с осадителем и образуют малорастворимые вещества — осадки. При дальнейшем пропускании растворителя происходят

поочерёдно: растворение этих осадков, перенос вещества по слою неподвижной фазы, снова осаждение и т. д. При этом скорость перемещения осадка по неподвижной фазе пропорциональна его произведению растворимости (ПР). Хроматограммой в данном случае будет являться распределение осадков по слою носителя. В качестве примера можно привести разделение галогенид-ионов на носителе (силикагель, целлюлоза и т. д.), пропитанном солью серебра.

Можно использовать для разделения осадков их неодинаковую растворимость в различных растворителях или в растворах с различной силой. Реализуется как в колоночном, так и в плоскостном варианте.

12.5. Основы распределительной и ионообменной хроматографии

Метод распределительной или жидкость – жидкостной хроматографии основан на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Жидкая неподвижная фаза наносится на пористый инертный сорбент, как в газожидкостной хроматографии, и им заполняют разделительную колонку. При пропускании жидкой подвижной фазы через колонку смесь разделяется на компоненты за счет их различной растворимости в жидкой неподвижной фазе и в основном по тем же механизмам, что и в газожидкостной хроматографии.

Обычно полярный растворитель (H_2O , спирт) фиксирован на твердом носителе – силикагеле SiO_2 , целлюлозе, диатомите, оксиде алюминия Al_2O_3 . Подвижной фазой в этом случае служат неполярные растворители - изооктан, C_6H_6 . Если на носителе зафиксирован неполярный растворитель, то в качестве подвижной фазы используют полярные растворители (воду, спирт, буферные растворы, сильные кислоты). Нанесенные жидкие фазы имеют большой недостаток. Они быстро смываются подвижной жидкой фазой, особенно в ВЭЖХ, т.е. при повышенном давлении в колонке. Поэтому жидкие фазы

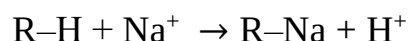
прививают к носителю. Например, силикагель с привитыми нитрильными, аминными и другими группами или силикагель с привитыми алкилсилильными группами от C₂ до C₂₂.

В основе ионообменной, ионной и ион-парной хроматографии лежит динамический процесс замещения ионов, связанных с неподвижной фазой, ионами элюента, поступающими в колонку.

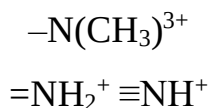
Неподвижная фаза – ионообменники – поглощают из раствора электролита катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное число других ионов с зарядом того же знака. Между катионообменником и раствором происходит обмен катионов, между анионообменником и раствором – обмен анионов.

Катионообменники (катиониты) – специально синтезированные полимерные нерастворимые в воде вещества, содержащие в своей структуре ионогенные группы: –SO₃H, –COOH, –OH, –PO₃H₂, –AsO₃H₂.

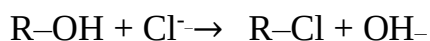
Химические формулы катионитов схематически могут быть записаны как R–SO₃H, R–SO₃Na, где R – макромолекула. Можно записать эти формулы еще проще: R–H – катионит в H-форме и R–Na – катионит в Na форме. Реакции ионного обмена – обычные химические гетерогенные реакции:



Анионообменники (аниониты) содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера:



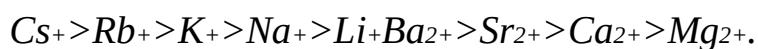
Их химические формулы могут быть изображены как RNH₃OH и RNH₃Cl (или R–OH, R–Cl) реакцию можно записать следующим образом:



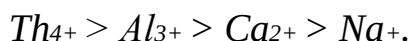
Ионообменники получают реакциями поликонденсации или полимеризации. В качестве сшивающего реагента для создания меж цепных (поперечных) связей применяют дивинилбензол.

Максимальное количество ионов, которые может связать ионообменник, определяет его **емкость**, которая совпадает с содержанием в ионообменнике ионогенных групп. Емкость относят к единицы массы или объема и обычно выражают в ммоль/1г сухого или набухшего ионообменника в Н- или Cl-форме.

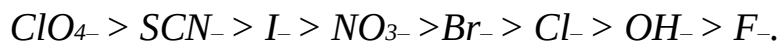
Селективность ионного обмена. Экспериментально установлены ряды сродства ионов по отношению к ионообменникам. Так, при низких концентрациях растворов на сильнокислотных катионитах ряды сорбируемости одно- и двухзарядных катионов выглядят так:



Для ионов с разными зарядами сорбируемость увеличивается с увеличением заряда:



Ряды сродства установлены и для анионообменников. Например, для сильноосновного анионообменника сорбируемость анионов увеличивается в ряду:



Лекция № 15

Основы газо-, газодсорбционной и газожидкостной хроматографии
Принципиальная схема термодетектора. Кривые хроматограмм.
Современные методы анализа. Основы ИК-спектроскопии. Основы ЯМР
анализа. Основы метода электромагнитного резонанса (ЭПР).
Преимущества и недостатки методов.

Методом газовой хроматографии происходит разделение летучих соединений, отсюда необходимость термостатирования.

Подвижная фаза – газ-носитель (H_2 , He, N_2 , Ar, CO_2), он протекает через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. Газ – носитель не взаимодействует с разделяемыми веществами и неподвижной фазой. Процесс разделения основан на различии в летучести и растворимости разделяемых компонентов. Через хроматографическую колонку быстрее движется тот компонент, растворимость которого в неподвижной фазе меньше, а летучесть при данной температуре больше.

Количественный анализ можно провести только в том случае, если вещество термостойкое, т.е. испаряется в дозаторе воспроизводимо и элюируется без разложения. При разложении вещества на хроматограмме появляются ложные пики, относящиеся к продуктам разложения.

Газовая хроматография – серийный метод анализа органических соединений. Газовую хроматографию делят на газодсорбционную и газожидкостную.

В газодсорбционной хроматографии **неподвижная фаза** – адсорбенты с высокой удельной поверхностью. Адсорбция молекул из газовой фазы происходит за счет межмолекулярных взаимодействий (дисперсионных, ориентационных, индукционных), имеющих электростатическую природу.

Температура колонки может быть постоянной, а может градиентно возрастать. Низкокипящие вещества элюируются быстро, а высококипящие

имеют большее время удерживания, их пики на хроматограмме будут ниже и шире.

Адсорбенты в газовой хроматографии: активные угли, силикагели, пористое стекло. В последнее время используют адсорбенты с однородной поверхностью — пористые полимеры, макропористые силикагели (силихром, порасиль, сферосил).

Наиболее широко метод газoadсорбционной хроматографии применяют для анализа смесей газов (O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2) и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп.

В аналитической практике газо-жидкостную хроматографию используют чаще, чем газoadсорбционную. Это связано с чрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз, что облегчает выбор селективной для данного анализа фазы.

Неподвижная жидкая фаза должна хорошо растворять компоненты смеси, быть нелетучей, химически инертной, должна обладать небольшой вязкостью и на носителе образовывать равномерную, прочно связанную пленку. Жидкую фазу наносят на носители. Для ее равномерного нанесения на твердый носитель жидкую фазу смешивают с легколетучим растворителем, например, эфиром. К этому раствору добавляют твердый носитель. Смесь нагревают, растворитель испаряется, жидкая фаза остается на носителе. Сухим носителем с нанесенной таким образом неподвижной фазой заполняют колонку. Для равномерной упаковки через колонку пропускают струю газа.

Носители неподвижной жидкой фазы:

- силанизированный хромосорб;
- стеклянные гранулы;
- флуоропак (фторуглеродный полимер);
- SiO_2 (диатомит).

К плоскостной хроматографии относятся бумажная и тонкослойная хроматография. **Бумажная хроматография:** в качестве носителя неподвижной фазы, например воды, используют целлюлозное волокно бумаги. **Тонкослойная хроматография:** неподвижная фаза представляет из себя различные сорбенты (оксид алюминия, силикагель, целлюлоза), нанесенные на пластинку тонким слоем. В обоих методах используют хроматографические системы жидкость – твердый сорбент, жидкость – жидкость – твердый сорбент. Подвижная фаза – различные растворители и их смеси, органические и неорганические кислоты.

В 2 – 3 см от края пластинки на стартовую линию наносят пробу анализируемой жидкости и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению.

12.7. Принципиальная схема термодетектора

Детекторы в жидкостных хроматографах бывают:

1. Рефрактометрический (универсальный). Он определяет общий показатель преломления системы проба – элюент, т.е. сигнал дают все компоненты, показатель преломления которых отличается от показателя преломления элюента. Его чувствительность 10–6 г. Диапазон линейности – 4 порядка.

2. УФ – детектор. Работает при одной и той же длине волны, соответствующей наиболее интенсивной линии ртутной лампы низкого давления $\lambda=253,7\text{нм}$. УФ – детектор наиболее чувствителен, если молярные коэффициенты светопоглощения ε компонентов высоки, а элюент не поглощает в УФ области спектра. Объем проточной кюветы этого детектора

меньше 10 мкл. При такой λ можно определять любые ароматические соединения, большинство кетонов и альдегидов. Этот детектор селективен, позволяет определять 10⁻⁹ г.

3. Фотометры и спектрофотометры. Они позволяют работать при любой длине волны (190 – 650 нм). Можно регистрировать изменение поглощения во времени при определенной длине волны или в остановленном потоке элюента снимать спектр.

4. Кондуктометрический детектор. Применяется в ионной хроматографии для измерения проводимости растворов, которая пропорциональна числу ионов в растворе, их подвижности. Предел обнаружения $\approx 10^{-3}$ мкг/мл. Детекторами служат фотоэлектроумножители (ФЭУ), которые переводят световой сигнал в электрический и усиливают его.

На рисунке 12.3.изображена схема высокоэффективного жидкостного хроматографа и функция детектора.

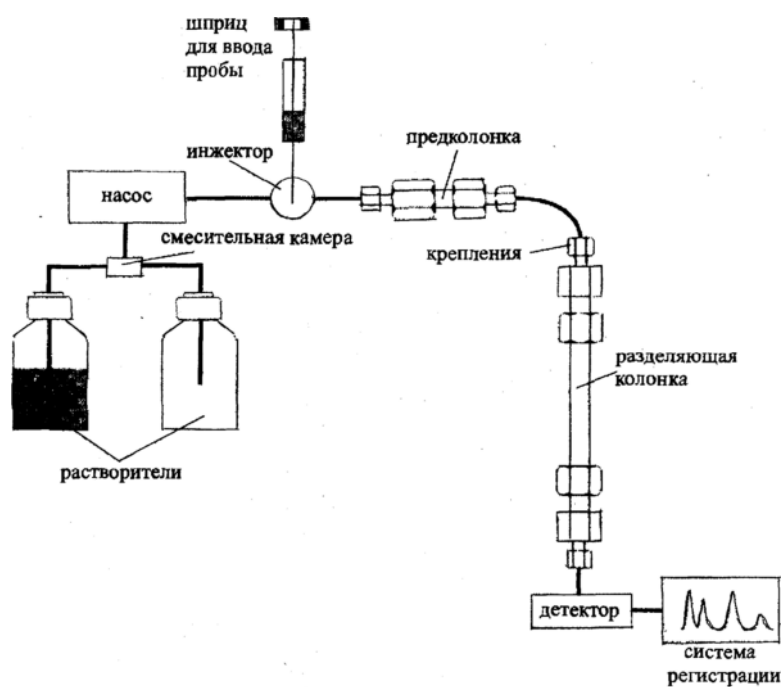


Рис.12.3. Схема устройства высокоэффективного жидкостного хроматографа с предколонкой

Общая принципиальная схема устройства высокоэффективного жидкостного хроматографа (ВЭЖХ) показана на рис.12.3. В комплект входят: емкости для растворителей и ПФ, система ввода пробы, система насосов,

предколонка, разделяющая колонка, детектор. Емкости для жидкостей изготавливают из нержавеющей стали или стекла. Жидкости не должны содержать растворенные газы и взвешенные частицы. Растворенные газы удаляют продувкой гелия или обработкой ультразвуком. Для удаления твердых частиц растворы фильтруют через микропористый фильтр под вакуумом. Различают градиентный и изократический режимы элюирования. В изократическом режиме через колонку подают подвижную фазу одного и того же состава непрерывно. Но при градиентном элюировании разделение улучшается. В данном случае состав ПФ (элюента) в процессе разделения изменяют согласно специально задаваемой программе, при этом сокращается время анализа, полученные пики имеют одинаковую форму и более равномерно расположены на хроматограмме.

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМА КАРИМОВА**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

**Методическое пособие
для выполнения лабораторных работ**

Ташкент 2024

«Аналитическая химия и физико-химический анализ». Методическое пособие для выполнения лабораторных работ.

Сост.: Зияева М.А., Рахматуллаева Н.Т., Шохакимова А.А., Аюбова И.Х.
Ташкент, ТашГТУ. 2024. 67 с

Методическое пособие составлено по рабочей программе для студентов направления 5630100 «Экология и охрана окружающей среды» (в производстве).

Данное методическое пособие рассчитано для выполнения лабораторных работ с целью закрепления знаний студентов по качественному, количественному и физико-химическому анализу.

Методическое пособие предназначено для студентов экологических, химических специальностей технических ВУЗов.

Печатается по решению научно-методического совета Ташкентского государственного технического университета.

Рецензенты:

доц. Хамидова Г.Р. (НУУЗ);

доц. Мухамеджанов М. (ТашГТУ)

Введение

Аналитическая химия и физико-химический анализ - наука о методах анализа вещества и их соединений. Наряду с этим существует понятие о химическом анализе, известные методы определения химического состава воздуха, природных и сточных вод, а также почвы, использующихся на практике. Предметом аналитической химии и физико-химического анализа как науки являются теория и практика анализа. Аналитическая химия и физико-химический анализ научно обосновывают общие вопросы теории химического анализа и разрабатывают новые методы определения химического состава различных веществ. Одновременно с вопросами общей теории аналитическая химия и физико-химический анализ обосновывают и развивают частные вопросы анализа, относящиеся к существующим и разрабатываемым новым методам анализа.

Аналитическая химия и физико-химический анализ ставят перед собой три основные цели:

1. Качественный анализ - определение качественного состава вещества, т.е. исследуемое вещество состоит из элементов или группы элементов.

2. Количественный анализ позволяет определять количественный состав объекта, т.е. из каких количеств атомов или ионов молекул состоит объект.

3. Физико-химический анализ-это инструментальный метод анализа для качественного и количественного определения состава вещества.

Предмет «Аналитическая химия и физико-химический анализ» играет огромную роль в научном и техническом прогрессе, в значительной степени способствуя развитию многих естественных наук, например: геохимии, геологии, минералогии, физики, биологии, агрохимии, а также металлургии, медицины и т.д. Особую роль предмет «Аналитическая химия и физико-химический анализ» играет в развитии самой химической науки, одной из важнейших областей естествознания.

В методическом пособии изложены методы и техника выполнения качественного и количественного анализа неорганических веществ, также показаны условия проведения реакций, методы разделения и обнаружения катионов и анионов.

Аналитическое определение необходимо при выполнении научно-исследовательской работы по экологии, а также в области геохимии, геологии, минералогии, металлургии, медицины и др. Большое значение имеют аналитическая химия и физико-химический анализ в производстве, где необходим постоянный контроль для предупреждения брака, причиной которого часто бывают нежелательные примеси в исходном сырье, полупродуктах и готовой продукции. По результатам анализа судят о течении технологического процесса и о качестве получаемого материала.

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Продолжительность работы (4 часа)

Ознакомление с аналитическими реакциями катионов первой аналитической группы и их систематический анализ из смеси

Цель работы: Ознакомить студентов с аналитическими реакциями катионов первой аналитической группы.

Теоретическая часть.

К катионам первой аналитической группы относятся NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{+2} , также некоторые ионы редкоземельных элементов. Сульфидные, гидроксидные, карбонатные и хлоридные соли этих катионов хорошо растворимы в воде и безцветны, этими свойствами и отличаются от катионов других групп. Катионы первой аналитической группы не имеют группового реагента и не осаждаются от групповых реагентов (HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) других групп. Поэтому катионы первой аналитической группы обнаруживают из смеси после отделения катионов всех других групп. Катион Mg^{+2} в периодической системе находится во второй группе и соли магния $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ не растворимы в воде, но растворимы в растворе соли аммония, поэтому при осаждении катионов II аналитической группы групповым реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии NH_4Cl катион Mg^{+2} остается в растворе и обнаруживают его вместе с катионами первой аналитической группы.

Удобно ознакомиться с общими и характерными аналитическими реакциями катионов NH_4 , K^+ , Mg^{+2} в виде таблицы, которая представлена ниже.

Необходимые приборы и реактивы:

- 1) Аналитический штатив;
- 2) центрифуга;
- 3) водяная баня;
- 4) штатив для пробирок;
- 5) пробирки;
- 6) пипетки;
- 7) стеклянные палочки.

Порядок выполнения работы:

Обнаружение катионов первой аналитической группы из смеси по систематическому ходу анализа проводят в следующем порядке:

1. Определение pH раствора (с помощью индикаторной бумаги) и нейтрализация (содой или CH_3COOH) до нейтральной среды.

2.Обнаружение катиона аммония NH_4^+ . Для этого из смеси отбирают 1-2 капли в чистую пробирку, добавляют 1-2 капли реактива Несслера. Если образуется красно-бурый осадок это означает о присутствии катиона аммония.

3.Обнаружение катиона Mg^{+2} .Для этого из смеси отбирают 2-3 капли в чистую пробирку, добавляют 1-2 капли в чистую пробирку, добавляют 1-2 капли NH_4Cl и NH_4OH и 3-4 капли Na_2HPO_4 .

Таблица 1.

Обнаружи- ваемый катион или соединение	Добавляемый реактив и условия	Уравнение реакции	Вывод
NH_4^+ (NH_4Cl)	1. NaOH $\text{pH} > 7$ $t = 50-60^\circ\text{C}$ 2. Nessler r-vi $\text{K}_2[\text{HgJ}_4] + \text{KOH}$ H $\text{pH} > 7$ $t = 18-25^\circ\text{C}$	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{NH}_4\text{OH} + \text{NaCl} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{K}_2[\text{HgJ}_4] + 4\text{KOH} \rightarrow \text{H} \rightarrow \left[\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{H} \end{array} \right] \text{NH}_4\text{J} + 7\text{KJ} + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$	Выделяется газ NH_3 с специфическим запахом. Реакция характерная. Красно-бурый осадок. Реакция характерная.
K^+ (KCl)	1. $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ Винная кислота NaCH_3COO в присутствии $\text{pH} \approx 7$, $t = 10-12^\circ\text{C}$ 2. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ NaCH_3COO в присутствии $\text{pH} = 3-5$ $t = 50-60^\circ\text{C}$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{NaCN}_3\text{COO} \rightarrow \text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{KCl} \rightarrow \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{NaCl}$ $2\text{KCl} + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \xrightarrow{\text{NaCH}_3\text{COO}} \rightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{NaCl}$	Белый кристаллический осадок, растворимый в кислотах, щелочах, также при нагревании. Реакция общ. Желто-кристаллический осадок, не растворимый в CH_3COOH
Mg^{+2} (MgCl_2)	1. NaOH $\text{pH} > 7$ $t = 18-25^\circ\text{C}$ 2. Na_2HPO_4 NH_4OH va NH_4Cl в присутствии	$\text{MgCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}} \text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	Белый аморфный осадок, растворимый в кислотах, солях аммония Р-я

	$pH=9-10,$ $t=40-50^{\circ}C$		общая. Белый кристаллический осадок, растворимый в CH_3COOH р-я характерная.

При обнаружении катиона калия K^+ из смеси мешает катион NH_4^+ . Мешающие влияния катиона аммония можно устранить двумя способами:

- 1-способ- выпаривание до сухого остатка исследуемого раствора.
- 2-способ (быстрый способ)- связывание катиона аммония с формалином (CH_2O), образуя уротропин $(CH_2)_6N_4$:



Затем смесь нагревают на водяной бане в течение 1-2 минуты. Если образуется белый кристаллический осадок, это означает о присутствии катиона Mg^{+2} .

1.Обнаружение катиона K^+ в присутствии катиона NH_4^+ . Для этого из смеси отбирают 8-10 капли в чистую пробирку, к раствору добавляют 10-15 капли фармолина, 1-2 капли фенолфталеина (ф-ф) и по каплям соду до появления розового цвета. Затем по каплям добавляют CH_3COOH до обесцвечивания цвета. Далее проверяют полноту связывания катиона NH_4^+ в уротропин (с реактивом Несслера). После этого из этой смеси отбирают 2-3 капли в чистую пробирку, добавляют 1-2 капли $NaCH_3COO$, 3-4 капли $Na_3[Co(NO_2)_6]$ и нагревают на водяной бане в течение 1-2 минуты. Если образует желтый кристаллический осадок, это означает о присутствии катиона калия.

2.Обнаружение катиона калия в присутствии катиона NH_4^+ . Для этого из смеси отбирают 2-3 капли в чистую пробирку, к раствору добавляют 1-2 капли $NaCH_3COO$, 3-4 к $Na[Co(NO_2)_6]$ и нагревают на водяной бане в течение 1-2 минуты. Если образуется желтый кристаллический осадок, это означает о присутствии катиона калия.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается задача качественного анализа?
2. Какую реакцию называют аналитической?
3. Какие реагенты называют групповыми реагентами?
4. Какие аналитические реакции называют общей и какие характерной?
5. С помощью каких реагентов обнаруживают катион аммония?
6. Как обнаруживают катион K^+ в присутствии катиона аммония?
7. Какие способы существуют для устранения мешающего влияния катиона аммония?
8. Какой катион обнаруживают с помощью реактива $Na_3[Co(NO_2)_6]$
9. Какой катион обнаруживают с помощью реактива Na_2HPO_4 .

10. Почему осадок $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ растворяется в присутствии соли аммония?

11. Как называется групповой реагент катионов первой аналитической группы?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 **Продолжительность работы (4 часа)**

Ознакомление с аналитическими реакциями катионов второй аналитической группы и их систематический анализ из смеси

Цель работы: Ознакомить студентов с аналитическими реакциями катионов второй аналитической группы.

Теоретическая часть.

К катионам II-аналитической группы относятся катионы Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} . Эти катионы, взаимодействуя с анионами PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , C_2O_4 и CO_3^{-2} , образуют не растворимые в воде белые осадки. Групповым реагентом катионов второй аналитической группы является $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ который осаждается в присутствии NH_4Cl и NH_4OH при $\text{pH}=9,2$. Сульфиды катионов II- аналитической группы хорошо растворимы в воде и этим свойством отличаются от катионов III, IV и V аналитических групп. Во внешнем слое атомов катионов II- аналитической группы имеются 8 электронных оболочек, как у атомов катионов I-аналитической группы, также эти катионы бесцветные в воде.

Необходимые приборы и реактивы:

- 1) аналитический штатив;
- 2) центрифуга;
- 3) водяная баня;
- 4) штатив для пробирок;
- 5) пробирки;
- 6) пипетки.

Порядок выполнения работы

Общие и характерные аналитические реакции катионов II-аналитической группы приведены в виде таблицы.

По систематическому ходу анализа катионов I и II- аналитических групп проводят:

1.Определение pH исследуемого раствора (с помощью индикаторной бумаги) и нейтрализация (содой или CH_3COOH).

2.Обнаружение катиона NH_4^+ . Для этого из смеси отбирают 1-2 капли в чистую пробирку, добавляют к раствору 1-2 капли реактива Несслера. Если образуется красно-бурый осадок, это означает о присутствии катиона NH_4^+ в исследуемом растворе.

Таблица 2.

Обнаружи- ваемый катион или соединение	Добавляемый реактив и условия	Уравнение реакции	Вывод
1	2	3	4
Ba^{+2} ($BaCl_2$)	1. $(NH_4)_2CO_3$ NH_4Cl и NH_4OH в присутствии $t=50-60\ ^\circ C$ 2. $K_2Cr_2O_7$ $NaCH_3COO$ в присутствии $pH=3-5$ $t=18-25\ ^\circ C$	$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \xrightarrow[NH_4OH]{2-3t} BaCO_3 + 2 NH_4Cl$ $\downarrow$ $2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \xrightarrow[NaCH_3COO]{2-3t} 2BaCrO_4 + 2KCl + 2CH_3COOH + 2NaCl$ $\downarrow$ 1-2	Образуетс белый кристалли- ческий осадок CH_3COOH растворяет ся. Общая реакция Образуется желтый кристалли- ческий осадок, раствори- мый в минераль- ных кислотах
Ca^{+2} ($CaCl_2$)	1. $(NH_4)_2CO_3$ NH_4Cl и NH_4OH в присутствии $t=60-70\ ^\circ C$ 2. $(NH_4)_2C_2O_4$ NH_4Cl и NH_4OH в присутствии $t=60-80\ ^\circ C$	$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \xrightarrow[NH_4OH]{\{NH_4Cl\ 2t, 2t}} CaCO_3 + 2 NH_4Cl$ $\downarrow$ $CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \xrightarrow[NH_4OH]{NH_4Cl\ 2t, 2t} CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$ $\downarrow$	Белый кристалли- ческий осадок, раствори- мый в CH_3COOH Общая реакция. Белый кристалли- ческий осадок в CH_3COOH не растворяется . Реакция характер ная.

3.Обнаружение катионов II- аналитической группы.

Для этого из исследуемого раствора отбирают 2-3 капли в чистую пробирку, добавляют по 1-2 капли NH_4Cl и NH_4OH , 3-4 капли $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ и нагревают на водяной бане в течение 1-2 минуты. Если образуется белый кристаллический осадок, это означает о присутствии катионов II- аналитической группы.

4.Отделение катионов II-аналитической группы от катионов I- аналитической группы. Для этого из исследуемого раствора отбирают 8-10 капель в чистую центрифужную пробирку, добавляют к раствору по 3-4 капли NH_4Cl и NH_4OH , 10-12 капли $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ и центрифугируют в течение 1-2 минуты. Затем проверяют полноту осаждения катионов II- аналитической группы. Для этого к раствору над осадком добавляют 1-2 капли $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$. Если при этом раствор не мутнеет, это означает о полноте осаждения катионов II аналитической группы. После этого раствор над осадком отделяют в другую чистую пробирку и нумеруют, (раствор №1). Осадок промывают дистиллированной водой два раза декантацией и растворяют в CH_3COOH . Этот раствор также нумеруют, (раствор №2).

5.Обнаружение катиона Ba^{+2} .

Для этого из раствора № 2 отбирают 2-3 капли в чистую пробирку, добавляют 1-2 капли NaCH_3COO , 2-3 к $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и нагревают на водяной бане в течение 1-2 минуты. Если образуется желто-кристаллический осадок то это означает о присутствии катиона Ba^{+2} .

6.Отделение катиона Ba^{+2} и обнаружение катиона Ca^{+2} .

Для этого из раствора отбирают 5-6 капли в чистую центрифужную пробирку, добавляют 2-3 капель NaCH_3COO , 7-8 капли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ центрифугируют в течение 1-2 минуты. Затем проверяют полноты осаждения катиона Ba^{+2} . Для этого к раствору над осадком добавляют 1-2 капли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Если раствор над осадком не мутнеет,то это означает о полноте осаждения катиона Ba^{+2} . После этого из раствора над осадком отбирают 2-3 капли в чистую прибирку, добавляют к раствору по 1-2 капли NH_4Cl и NH_4OH , 3-4 капли $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ нагревают на водяной бане в течение 1-2 минуты. Если образуется белый кристаллический осадок, это означает о присутствии катиона Ca^{+2} в исследуемом растворе.

Контрольные вопросы

1. Каково оптимальное условие полноты осаждения катионов II - аналитической группы при осаждении групповым реагентом?
2. Почему катиона Ca^{+2} в присутствии катиона Ba^{+2} обнаруживают с помощью реактива $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$?
3. С помощью какого реагента обнаруживают катион Ba^{+2} из смеси?
4. С помощью какой кислоты растворяют карбонаты катионов II- аналитической группы и почему?
5. Для какой цели добавляют NaCH_3COO при отделении катиона Ca^{+2} от катона Ba^{+2} , при осаждении его с помощью реактива $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

6. Какая аналитическая реакция более чувствительна при обнаружении катиона Ca^{+2} в виде сульфата или оксалата? Обоснуйте по их произведению растворимости.

7. Почему разбавленной CH_3COOH (уксусной кислотой) растворяется CaCO_3 (карбонат кальция), а CaC_2O_4 (оксалат кальция) не растворяется?

8. Что такое чувствительность реакции?

9. Что такое избирательность реакции?

10. Что такое произведение растворимости?

11. На какие группы делятся осадки по структуре?

12. Чем характеризуется внутренняя структура осадков?

13. Как можно определить аморфные осадки визуально?

14. Какие операции можно провести с помощью реакции осаждения?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 **Продолжительность работы (4 часа)**

Ознакомление с аналитическими реакциями катионов III-аналитической группы и их систематический анализ из смеси

Цель работы: Ознакомить студентов с аналитическими реакциями катионов III-аналитической группы.

Теоретическая часть.

К катионам III-аналитической группы относятся ионы металлов Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , а также некоторые ионы редкоземельных элементов. Ионы этих металлов в растворе имеют свои окраски. Сульфиды катионов III аналитической группы не растворимы в воде, этими свойствами и отличаются от катионов I-II аналитических групп. Сульфиды катионов III аналитической группы растворимы в разбавленных минеральных кислотах. Этими свойствами отличаются от катионов IV и V аналитических групп. Многие катионы III аналитической группы имеют переходные валентности (за исключением Al^{+3} , Zn^{+2}), подвергаются гидролизу и участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, также в реакциях комплексообразования. Групповым реагентом катионов III аналитической группы является $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, осаждаются катионы Al^{+3} , Cr^{+3} , Ti^{+4} в виде гидроксида, остальные катионы в виде сульфида. Можно ознакомиться с аналитическими реакциями катионов III аналитической группы в виде таблицы.

Необходимые приборы и реактивы:

- 1) аналитический штатив;
- 2) центрифуга;
- 3) водяная баня;
- 4) штатив для пробирок;
- 5) пробирки;
- 6) пипетки.

Порядок выполнения работы:

Общие и характерные аналитические реакции катионов III-аналитической группы приведены в виде таблицы.

Перед систематическим ходом анализа смеси катионов I-III аналитических групп предварительно обнаруживают следующие катионы :

1. Катион NH_4^+ реактивом NaOH при нагревании.
2. Катион Fe^{+2} реактивом $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
3. Катион Fe^{+3} реактивом $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

После этого приступают к систематическому ходу анализа. Ниже приводятся схемы (сульфидно-щелочно-пероксидный способ) смеси катионов I-III аналитических групп:

После разделения катионов III-аналитической группы по схеме обнаруживают с помощью характерных реакций.

1. Из раствора №3 обнаруживают Mn^{+2} реактивом NaBiO_3 в присутствии HNO_3 .

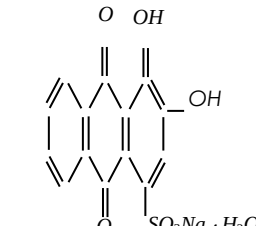
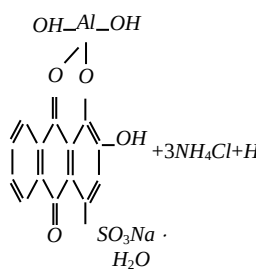
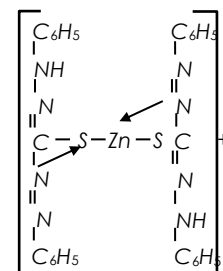
2. Из раствора №4 обнаруживают Co^{+2} реактивом KNO_2 в присутствии CH_3COOH , а Ni^{+2} реактивом Чугаева в присутствии NH_4OH на фильтрованной бумаге.

3. Из раствора №6 обнаруживают Zn^{+2} реактивом дитизона в присутствии NaOH . Из осадка №4 обнаруживают Al^{+3} реактивом ализарина в присутствии NaOH .

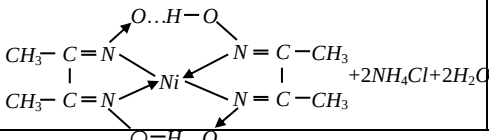
4. Образование желтого кристаллического осадка №5 означает о присутствии катиона Cr^{+3} .

Аналитические реакции для дробного обнаружения катионов (Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2}) III-аналитической группы из смеси.

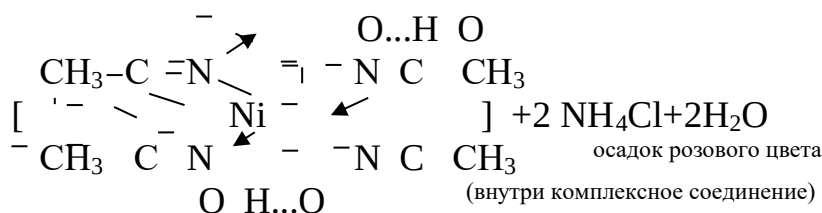
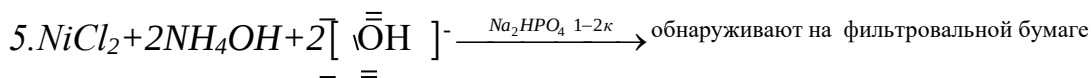
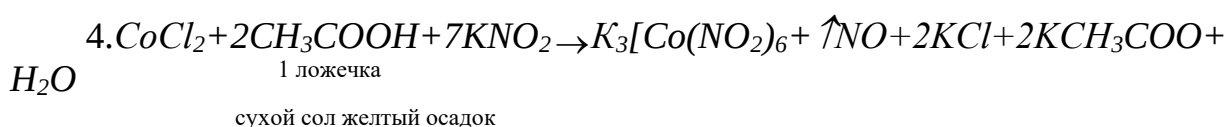
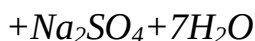
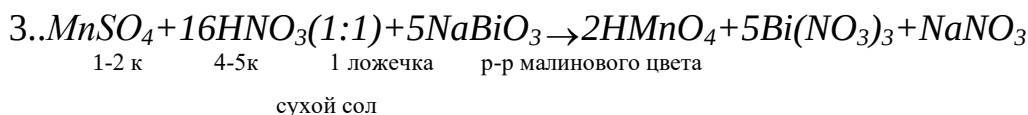
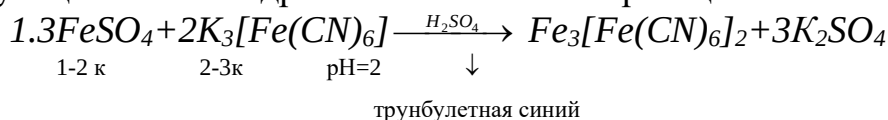
Таблица 3

Обнаружи- ваемый катион или соедине- ния	Добавляемый реактив и условия	Уравнение реакции	Вывод
1	2	3	4
1. Al^{+3} $AlCl_3$	1. Групповой реагент $(NH_4)_2S$ NH_4Cl и NH_4OH в присутствии $pH=8-9$ $t=18-25^0C$ 2. Ализарин в присутствии $K_4[Fe(CN)_6]$ и NH_4OH обнаружение проводят на фильтровальной бумаге. $pH>7$ $t=18-25^0C$	$2 AlCl_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O \xrightarrow[3-4 t]{\left\{ \begin{smallmatrix} NH_4Cl \\ NH_4OH \end{smallmatrix} \right.}^{1-2 m} \downarrow 2Al(OH)_3 + 6 NH_4Cl + 3 H_2S$ $AlCl_3 + 3NH_4OH +$ 1-2 t 1-2 t  $\xrightarrow{K_4[Fe(CN)_6]}$ $OH-Al-OH$ O O  $+ 3NH_4Cl + H_2O$	Белый осадок, растворимый в CH_3COOH и в избытке $NaOH$ Реакция общ. Осадок красно- оранжевого цвета (лак алюминивый в CH_3COOH не растворяется в минеральных кислотах.
Zn^{+2} $ZnCl_2$	1. Групповой реагент $(NH_4)_2S$ NH_4Cl и NH_4OH в присутствии $pH=8-9$ $t=18-25^0C$ 2. Дитизон в присутствии $NaOH$ и Na_2O_2 обнаружение проводят на фильтровальной бумаге $pH>7$ $t=18-25^0C$	$1. ZnCl_2 + (NH_4)_2S \xrightarrow[3-4 t]{\left\{ \begin{smallmatrix} NH_4Cl \\ NH_4OH \end{smallmatrix} \right.}^{1-2 t} ZnS \downarrow + 2NH_4Cl$ $2. ZnCl_2 + 2NaOH + 2S \xrightarrow{Na_2O_2} \left[\begin{array}{c} / \quad \quad \quad \backslash \\ NH - NH - C_6H_5 \\ \backslash \quad \quad \quad / \\ N = N - C_6H_5 \end{array} \right]_O$  $+ 2NaCl + 2H_2O$	Белый кристалличес- кий осадок при $pH=2-10$ не растворяется. Реакция общ. Цвет внутри- комплекса темно- красный. Реакция характерная.

Обнаружи- ваемый катион или соедине- ния	Добавляемый реактив и условия	Уравнение реакции	Вывод
1	2	3	4
Fe^{+2} $FeSO_4$	1. Групповой реагент $(NH_4)_2S$ NH_4Cl и NH_4OH В присутствии $pH > 7$ $t = 18-25^0C$ 2. $K_3[Fe(CN)_6]$ H_2SO_4 в присутствии $pH = 2$ $t = 18-25^0C$	1. $FeSO_4 + (NH_4)_2S \xrightarrow{\left\{ \begin{smallmatrix} NH_4Cl \\ NH_4OH \end{smallmatrix} \right\} 1-2t} \downarrow FeS + (NH_4)_2SO_4$ 2-3t 3-4t 2. $FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] \xrightarrow{pH=2} H_2SO_4 + Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K_2SO_4$ 1-2t 2-3t	Черный осадок, растворимый в минеральных кислотах. Реакция общая. Темно- зеленый осадок (Трумбулевая) реакция
Fe^{+3}	1. Групповой реагент $(NH_4)_2S$, NH_4Cl и NH_4OH в присутствии $pH > 7$ $t = 18-25^0C$ 2. $K_4[Fe(CN)_6]$ H_2SO_4 в присутствии $pH = 2$ $t = 18-25^0C$	$2FeCl_3 + 3(NH_4)_2S \xrightarrow{\left\{ \begin{smallmatrix} NH_4Cl \\ NH_4OH \end{smallmatrix} \right\} 1-2t} \downarrow Fe_2S_3 + 6NH_4Cl$ 2-3t 3-4t $4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \xrightarrow[pH=2]{H_2SO_4} Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$ 2-3t 1-2t	Черный осадок. Реакция общая. Темно-синий осадок (Берлинская лазур)
Mn^{+2} $MnSO_4$	1. Групповой реагент $(NH_4)_2S$ NH_4Cl и NH_4OH в присутствии $pH = 8-9$ $t = 18-25^0C$ 2. $NaBiO_3$ HNO_3 в присутствии $pH = 7$ $t = 18-25^0C$	$MnSO_4 + (NH_4)_2S \xrightarrow{\left\{ \begin{smallmatrix} NH_4Cl \\ NH_4OH \end{smallmatrix} \right\} 1-2t} \downarrow MnS + (NH_4)_2SO_4$ 2-3t 3-4t $2MnSO_4 + 16HNO_3 + 5NaBiO_3 \rightarrow + 2Na_2SO_4 + NaNO_3 + 7H_2O$ 1t 2-3t 1 qoshiq	Осадок телесного цвета. Реакция характерная. Раствор зеленого цвета. Реакция характерная.
Co^{+2} $CoCl_2$	1. $(NH_4)_2S$ NH_4Cl и NH_4OH в присутствии $pH = 8-9$ $t = 18-25^0C$	$CoCl_2 + (NH_4)_2S \xrightarrow{\left\{ \begin{smallmatrix} NH_4Cl \\ NH_4OH \end{smallmatrix} \right\} 1-2t} \downarrow CoS + 2NH_4Cl$ 2-3t 3-4t	Черный осадок. Реакция общая.

Обнаружи- ваемый катион или соедине- ния	Добавляемый реактив и условия	Уравнение реакции	Вывод
1	2	3	4
	2. KNO_2 и CH_3COOH в присутствии $t=50-60^\circ C$ $pH=3-5$	$CoCl_2 + 2 CH_3COOH + KNO_2 \rightarrow K_3[Co(NO_2)_6] + \uparrow NO + 2KCl + 2KCH_3COO + H_2O$ 2-3t 2-3t 1 qoshiq	Желтый осадок. Реакция характерная.
Ni^{+2} $NiCl_2$	1. Групповой реагент $(NH_4)_2S$ NH_4Cl и NH_4OH В присутствии $pH=8-9$; $t=18-25^\circ C$ 2. Диметилглиоксил в присутствии NH_4OH Na_2HPO_4 $pH=9-10$; $t=18-25^\circ C$	$NiCl_2 + (NH_2)_2S \xrightarrow[NH_4OH]{NH_4Cl} NiS + 2NH_4Cl$ 2-3t 3-4t $NiCl_2 + 2NH_4OH \xrightarrow[Na_2HPO_4]{CH_3C(=O)C(=O)CH_3} Ni(C_4H_7N_2O_2)_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O$ 1-2t 1-2t 	Черный осадок. Реакция общая. Осадок розового цвета. Реакция характерная.

Из смеси катионов III-аналитической группы можно обнаружить следующие катионы дробным способом по реакции:



Контрольные вопросы

1. При добавлении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ к смеси катионов III-аналитической группы образовался осадок темно-синего цвета. С каким катионом реагент реагировался?

2. При какой среде окисляется Mn^{+2} до MnO_4^- ?

3. Каким реагентом можно устранить мешающее влияние Fe^{+3} при обнаружении Co^{+2} с помощью реагента NH_3CNS ?

4. Каким реагентом можно устранить мешающее влияние Fe^{+2} при обнаружении Ni^{+2} с помощью реагента диметилглиоксима?

5. Какими реагентами и при каких условиях, какой катион можно обнаружить из смеси катионов III-аналитической группы дробным способом?

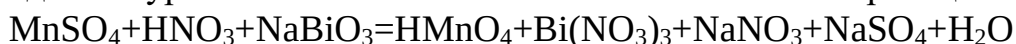
6. Изложите систематический ход анализа по сульфидно-щелочно-пероксидному способу смеси катионов I-III аналитических групп.

7. Какие катионы будут осаждаться при добавлении реактивов NH_4OH и NH_4Cl в избытке к смеси катионов III-аналитической группы?

8. Какие катионы будут осаждаться в виде гидроксида, какие в виде сульфида при добавлении реактивов $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4Cl и NH_4OH к смеси катионов III-аналитической группы?

9. Какие катионы образуют белые осадки при добавлении группового реагента $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии NH_4Cl и NH_4OH к смеси катионов III-аналитической группы?

10. Напишите электронно-ионную полуреакцию и уравняйте ниже-приведенное уравнение окислительно-восстановительной реакции.



11. Как образуются комплексные соединения?

12. Как образуются внутрикомплексные соединения?

13. Напишите реакцию Чугаева.

14. Что такое центральный ион?

15. Как центральный ион связывает лиганды?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

Продолжительность работы (4 часа)

Ознакомление с аналитическими реакциями некоторых анионов I-III аналитических групп и их систематический анализ из смеси

Цель работы: Ознакомить студентов с аналитическими реакциями анионов I-III -аналитической группы.

Теоретическая часть.

Общепринятой аналитической классификации анионов не существует. Деление анионов по группам основано на их отношении к различным реактивам: к растворам солей бария, стронция, кальция, магния, серебра, свинца и других к кислотам, окислителям, восстановителям и т.п. С этими реактивами анионы образуют малорастворимые осадки, газообразные вещества и характерно окрашенные соединения. Предложенная различными авторами аналитическая классификация анионов, как правило, весьма сложна и труднозапоминаема. Ниже приводится наиболее простая классификация анионов

Таблица 4

I группа	II группа	III группа
SO_4^{-2} , SO_3^{-2} , CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , B_4O_7 , BO_2^- , CrO_4^{-2} , SiO_3^{-2} , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, AsO_4^{-3} , AsO_3^{-3} и др. Групповой реагент BaCl_2 pH=7-8	Cl^- , Br^- , I^- , S^{-2} , CNS^- , CN^- , BrO_3^- , JO_3^- , ClO^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ и др. Групповой реагент AgNO_3 в присутствии HNO_3	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , , ClO_3^- , MnO_4^- Группового реагента нет

Анионы I-аналитической группы в растворе бесцветны (за исключением CrO_4^{-2} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$). Групповым реагентом является BaCl_2 . При pH=7-9 образуют белые малорастворимые в воде соли, но растворимые в минеральных кислотах (кроме BaSO_4). Некоторые анионы (SO_3^{-2} , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, AsO_3^{-3} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$) проявляют

восстановительные свойства. Реактивом AgNO_3 также образуют малорастворимые в воде осадки, но растворимые в минеральных кислотах, которые отличаются от анионов II-аналитической группы. Анионы II-аналитической группы в растворе также безцветны (за исключением $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$). Групповым реагентом является AgNO_3 , образуются малорастворимые осадки, нерастворимые в воде и минеральных кислотах.

Анионы III-аналитической группы в растворе также безцветны (за исключением MnO_4^-), они проявляют окислительные свойства (за исключением CH_3COO^-). Анионы III-аналитической группы не имеют группового реагента. Групповыми реагентами анионы I-II аналитических групп не осаждаются, они отличаются этим свойством.

Ознакомиться с аналитическими реакциями некоторых анионов I, II, III аналитических групп можно в таблиц 5.

Необходимые приборы и реактивы:

- 1)аналитический штатив;
- 2)центрифуга;
- 3)водяная баня;
- 4)штатив для пробирок;
- 5) пробирки.

Порядок выполнения работы:

Общие и характерные аналитические реакции анионов I-III-аналитической группы приведены в таблицы.

Систематический ход анализа смеси анионов (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-) I-III аналитической группы очень сложен.

Поэтому на практике аналитической химии обнаружение анионов из смеси по систематическому ходу анализа очень редко пользуется.

Это объясняется тем, что в природных и промышленных объектах число анионов ограничено. В большинстве случаев анионов обнаруживают из отдельных порций раствора с помощью аналитических реакций.

Для создания удобства и сэкономить время при обнаружении некоторых анионов перед началом систематического хода анализа проводят предварительные испытания:

1.Определение pH раствора (с помощью индикаторной бумаги). При этом, если среда ($\text{pH} \leq 2$) кислая, это означает об отсутствии анионов CO_3^{2-} , NO_2^- . Кроме этого, не существуют пары I^- , NO_2^- . Если среда щелочная, то могут присутствовать все анионы, приведенные выше.

2.Проводить испытания на выделение газа. Для этого к исследуемому раствору добавляют несколько капельки 2н H_2SO_4 перемешивают и нагревают. При этом, если выделяется бесцветный газ и без запаха, то это означает о присутствии аниона CO_3^{2-} . Если выделяется бурый газ со специфическим запахом, это означает о присутствии аниона NO_2^- .

3.Обнаружение анионов I-аналитической группы и их идентификация. Для этого отбирают из исследуемого раствора 8-10 капель в чистую центрифужную пробирку, добавляют 10-12 капель группового реагента BaCl_2 . При этом, если

образуется белый осадок, это означает о присутствии анионов I-аналитической группы. Для идентификации этих анионов осадок отцентрифугируют, раствор над осадком выбрасывают. Осадок промывают дистиллированной водой и растворяют в CH_3COOH . Если осадок растворяется с выделением бесцветного газа, это означает о присутствии аниона CO_3^{2-} . Если растворяется без выделения газа, это означает о присутствии аниона PO_4^{3-} . Если осадок не растворяется, это означает о присутствии SO_4^{2-} .

Таблица 5

Обнаружи ваемый катион или соединение	Добавляе мый реактив и условия	Уравнение реакции	Вывод
1	2	3	4
SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	Группо вой реакгент BaCl_2 $\text{pH}=7-9$ $t=18-25^\circ\text{C}$	Анионы I-аналитической группы $\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4 \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{Na}_2\text{HPO}_4 \end{array} \right\} + \text{BaCl}_2 \xrightarrow{3-4 \text{ t}} \begin{array}{l} \text{BaSO}_4 \\ \text{BaCO}_3 + 2 \text{NaCl} \\ \text{BaHPO}_4 \end{array}$ $\left. \begin{array}{l} \text{BaSO}_4 \\ \text{BaCO}_3 \\ \text{BaHPO}_4 \end{array} \right\} + 2\text{CH}_3\text{COOH} =$ BaSO_4 erimaydi $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	Белый осадок BaSO_4 не растворяется в минеральных кислотах. BaCO_3 растворяется CH_3COOH с выделением газа CO_2 BaHPO_4 также растворяется в CH_3COOH без выделения
Cl^- , Br^- , I^-	Групповой реакгент AgNO_3 HNO_3 в присутствии и $\text{pH}<7$ $t=18-25^\circ\text{C}$	Анионы II-аналитической группы $\left. \begin{array}{l} \text{KCl} \\ \text{KBr} + \text{AgNO}_3 \xrightarrow{3-4 \text{ t}} \text{AgCl} \\ \text{KI} \end{array} \right\} \xrightarrow{1-2 \text{ t}} \left. \begin{array}{l} \text{AgCl} \\ \text{AgBr} + \text{KNO}_3 \\ \text{AgI} \end{array} \right\}$ $\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ uyult. $\text{AgBr} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$ konts. $\text{AgI} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ не растворяется konts.	AgCl белый осадок, растворимый в разбавленном NH_4OH AgBr осадок, растворимый в конц. NH_4OH AgI осадок соломенного цвета не растворимый в конц. NH_4OH

Обнаружи- ваемый катион или соединение	Добавляе- мый реактив и условия	Уравнение реакции	Вывод
1	2	3	4
NO_3^-	1. $FeSO_4$ сухая соль в присутствии и конц. H_2SO_4 $pH < 7$ $t = 18-25^0C$	Анионы III-аналитической группы. $KNO_3 + H_2SO_4 + FeSO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_2 + K_2SO_4$ <i>2-3t könts. quruq tuz</i> $+ \uparrow NO + 4H_2O$	Выделяется газ бурого цвета и выпадает осадок бурого цвета.
NO_2^-	1. $KMnO_4$ в присутствии разб. H_2SO_4 $pH < 7$ $t = 18-25^0C$ 2. антипирин в присутствии разб. H_2SO_4 ishtirokida $pH < 7$ $t = 18-25^0C$	$5KNO_2 + 3H_2SO_4 + 2KMnO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5KNO_3$ <i>2-3t suyul. 1-2t</i> $+ K_2SO_4 + 3H_2O$ $KNO_3 + H_2SO_4 +$ $CH_3-N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ \\ C_6H_5 \end{array}$ $CH_3-C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ \\ C_6H_5 \end{array}$ $+ K_2SO_4 + 3H$	Раствор $KMnO_4$ обесцвечивается Образуется комплексное соединение ярко-зеленого вета.
CH_3COO^-	1. H_2SO_4 $pH < 7$ $t = 18-25^0C$ 2. $FeCl_3$ $pH < 7$ $t = 18-25^0C$	$2NaCH_3COO + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 +$ <i>2-3 t 2-3 t</i> $+ 2CH_3COOH$ $3NaCH_3COO + FeCl_3 \rightarrow$ <i>2-3 t 2-3 t</i> $Fe(CH_3COO)_3 + 3NaCl$	Образуется CH_3COOH с специфическим запахом. Реакция характерная. Образуется $Fe(CH_3COO)_3$ раствор красного окрашивания

4. Обнаружение анионов II-аналитической группы и их идентификация. Для этого из исследуемого раствора отбирают 8-10 капель в чистую центрифужную пробирку, добавляют 10-12 капель группового реагента $AgNO_3$. При этом, если выпадает осадок, то это означает о присутствии анионов I-II-аналитических групп. Для идентификации анионов II-аналитической группы осадок

отцентрифугируют, раствор над осадком, переносят в другую чистую пробирку и нумеруют (раствор 1), оставляют для дальнейшего анализа. К осадку добавляют 10-15 капель азотной кислоты и перемешивают, затем отцентрифугируют, раствор над осадком выбрасывают, осадок промывают дистиллированной водой и разделяют на две части. К одной части осадка добавляют разбавленный раствор NH_4OH . При этом, если осадок растворится, то это означает о присутствии аниона Cl^- . Если осадок не растворится, то ко второй части осадка добавляют концентрированный раствор NH_4OH . При этом, если осадок растворится, это означает о присутствии аниона Br^- . Если осадок не растворится, то это означает о присутствии аниона I^- .

5. Идентификация анионов (NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-) III-аналитической группы. Для идентификации аниона NO_3^- из исследуемого раствора отбирают 2-3 капли в чистую пробирку, добавляют 3-4 к концентрированную H_2SO_4 и 1 ложечку сухой соли FeSO_4 . При этом, если выделяется бурый газ с выпадением бурого осадка, то это означает о присутствии аниона NO_3^- (или при добавлении реактива антипирина вместо FeSO_4 раствор окрашивается в красный цвет).

Для идентификации аниона NO_2^- из исследуемого раствора отбирают 2-3 к в чистую пробирку, добавляют 1-2 капли разбавленной H_2SO_4 и по каплям KMnO_4 . При этом, если капли раствора KMnO_4 обесцвечиваются, это означает о присутствии аниона NO_2^- (или при добавлении реактива антипирина вместо KMnO_4 раствор окрашивается в ярко-зеленый цвет)

Для идентификации аниона CH_3COO^- из раствора 1 отбирают 3-4 капли в чистую пробирку, добавляют 4-5 капель FeCl_3 . При этом, если раствор окрашивается в красный цвет, это означает о присутствии аниона CH_3COO^- . Для идентификации аниона CH_3COO^- из раствора №1 отбирают 3-4 капли в чистую пробирку, добавляют 4-5 капель FeCl_3 . При этом, если раствор окрашивается в красный цвет, это означает о присутствии аниона CH_3COO^- .

Контрольные вопросы

1. Перечислите анионы, относящиеся к I-аналитической группе.
2. Осадок, который относится к I-аналитической группе не растворяется в HCl . Какой этот анион?
3. Осадок, который относится к I-аналитической группе при растворении в CH_3COOH выделяет бесцветный газ. Какой этот анион?
4. Перечислите анионы, относящиеся ко II-аналитической группе.
5. Как идентифицируют анион SO_4^{2-} ?
6. Изложите сравнительно простую классификацию анионов в виде таблицы.
7. При добавлении к анионам II-аналитической группы группового реагента образовался осадок соломенного цвета. Какой этот анион?
8. Осадок, анион который относится ко II-аналитической группе, растворился в разбавленном NH_4OH . Какой этот анион?
9. Какими свойствами отличаются анионы III-аналитической группы от анионов I и II аналитических групп?

10. Какая аналитическая реакция характерна для аниона NO_3^- ? Напишите уравнение реакции.

11. Какая аналитическая реакция характерна для аниона CH_3COO^- ? Напишите уравнение реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

Продолжительность работы (4 часа) АНАЛИЗ ПРОСТОЙ СУХОЙ СОЛИ (Катионный анализ, анионный анализ)

Цель работы: Ознакомить студентов с анализом простой сухой соли.

Теоретическая часть.

При растворении простая сухая соль диссоциируется на один катион и на один анион. Поэтому анализ простой сухой соли будет продолжаться до обнаружения одного катиона и одного аниона. По цвету соли заранее можно предсказать катион соли к какой аналитической группе относится. Если соль белого цвета, то катион соли относится к I или II аналитической группе. Если соль окрашенная, то катион соли относится ко III, IV или V аналитической группам. После этого 1/3 сухой соли сначала попробуем растворить в дистиллированной воде. Если соль не растворится, то следующую 1/3 часть соли растворяют в CH_3COOH . Если в процессе растворения выделится бесцветный газ, то анион соли является CO_3^{2-} . Если выделяется бурый газ, то анион соли является NO_2^- . Если сухая соль в CH_3COOH не растворится, то попробуем растворить в сильных минеральных кислотах. Если и в этом случае соль не растворится, то сухую соль перемешивают с сухой содой и при высокой температуре ($500-600^\circ\text{C}$) сплавляют, затем охлаждают. После этого растворяют в уксусной кислоте, раствор разделяют на две части, из одной части обнаруживают катион, из другой части обнаруживают анион.

Необходимые приборы и реактивы:

- 1) аналитический штатив;
- 2) центрифуга;
- 3) водяная баня;
- 4) штатив для пробирок;
- 5) пробирки.

Порядок выполнения работы.

Обнаружение катиона проводят в следующем порядке:

1. Обнаружение катиона NH_4^+ с реактивом Несслера
2. Обнаружение катиона Ba^{+2} с реактивом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии NaCH_3COO .
3. Обнаружение катиона Ca^{+2} с реактивом $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии NH_4Cl и NH_4OH .

4. Обнаружение катиона Mg^{+2} с реактивом Na_2HPO_4 в присутствии NH_4Cl и NH_4OH .

5. Обнаружение катиона K^+ с реактивом $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в присутствии $NaCH_3COO$ при нагревании 40-50°C.

6. Обнаружение аниона проводят по порядку, как в 4 лабораторной работе. Если сложим название катиона и аниона, то получим название сухой соли.

Контрольные вопросы

1. Из скольких катионов и анионов состоит простая сухая соль?

2. К какой аналитической группе относится катион, если простая сухая соль нерастворим в воде?

3. Если при растворении простой сухой соли уксусной кислотой выделяется бесцветный газ, то какой анион получится?

4. Если простая сухая соль не растворится в сильных минеральных кислотах, то какой анион получится?

5. Каков порядок обнаружения катиона сухой простой соли?

6. Каков порядок обнаружения аниона сухой простой соли?

7. К какой аналитической группе относится катион простой сухой соли, если соль белая?

8. К какой аналитической группе относится катион простой сухой соли, если соль окрашенная?

9. Какой катион первым обнаруживается при анализе простой сухой соли?

Количественный химический анализ.

(Объёмный анализ)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

Продолжительность работы (4 часа)

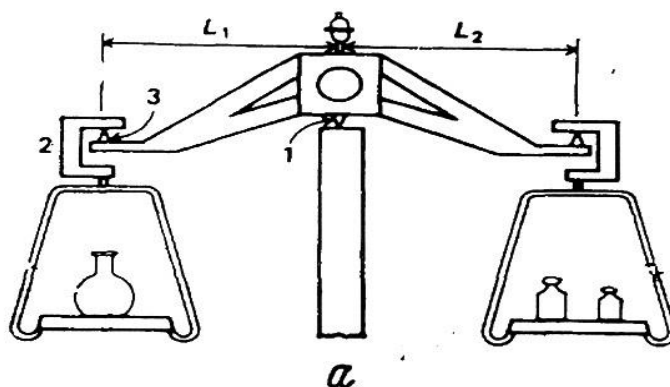
Нейтрализация. Определение процентного содержания кислоты методом нейтрализации.

Цель работы: Ознакомить студентов с методом нейтрализации.

Теоретическая часть.

Гравиметрическим анализом называют метод количественного химического анализа, который базируется на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделенных в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений (точно известного состава).

Гравиметрический анализ (весовой)- один из важнейших методов количественного анализа. Он сыграл большую роль при установлении периодического закона. Его применяют при определении химического состава разнообразных естественных и технических объектов, горных пород и руды,



минералов,
металлов,
сплавов,
силикатов и
других

Принцип действия двухчашечных весов

неорганических и органических веществ.

Все многочисленные гравиметрические методы можно разделить на три большие группы:

1. Методы выделения;
2. Методы осаждения;
3. Методы отгонки.

Среди всех методов анализа наибольшее значение имеет метод осаждения. Он известен с того времени, как когда возникла аналитическая химия. Метод не утратил своего значения до настоящего времени, что обусловлено хорошим теоретическим обоснованием и экспериментальной проверкой.

Схема анализа и основные операции метода осаждения:

- расчет и подбор навески;
- растворение навески;
- выбор осадителя и осаждение;
- фильтрование;
- промывание осадка;
- прожаривание или высушивание осадка.

По массе осадка и его формуле вычисляют содержание определяемых ионов и их процентное соотношение к навеске. Все осадки взвешивают на специальных аналитических весах.

Рис. 1. Аналитические весы

Специальное оптическое приспособление, входящее в конструкцию весов, именуемое вейтограф, позволяет студенту наблюдать на имеющемся у данного приспособления экране перемещения, совершаемые увеличенным

изображением мерной шкалы около счётной линии, стоящей неподвижно. Обычно шкала градуируется с шагом в 1 мг (0,001г). В свою очередь, это расстояние также разделено на 5 или 10 (в зависимости от марки весов) делений.

Все аналитические весы для повышения точности взвешивания снабжены арретирами. Это специальное приспособление, при помощи которого приподнимается коромысло весов и устанавливается в положение, в котором ни одна из 3 призм опорных подушек не касается. Приводится в действие арретир специальной рукоятью, которая крепится к нижней части опорной доски весов. Поворачивать её следует плавно и очень осторожно.

Метод объемного (титрометрического) анализа основан на определении точного объема титранта, ушедшего на титрование исследуемого раствора. Титрометрический анализ по точности определения уступает гравиметрическому (весовому) анализу, но по скорости определения превосходит его. Если весовой анализ длится несколько часов, даже сутками, титрометрическому анализу достаточно несколько минут, то есть анализ проводится быстро. По типу реакции, методы используемые в титрометрическом анализе классифицируются на: метод нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования.

Метод нейтрализации (кисотно-основной метод) основан на реакции нейтрализации и применяется для определения содержания кислот, оснований, солей и т.д.

Необходимые приборы и реактивы:

- 1) штатив для пробирок;
- 2) пробирки;
- 3) пипетки;
- 4) аналитические весы;
- 5) мерные колбы;
- 6) конические колбы;
- 7) бюретки.

Порядок выполнения работы :

1. Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты;
2. Приготовление стандартного раствора гидроксида натрия;
3. Определение основной рабочий раствор;
4. Определение процентного содержания кислоты

Практический расчет по первому пункту

Во время опыта взвесить 1,5757 г. щавелевой кислоты на аналитических весах отнимает много времени. Чтобы сэкономить время взвешивают приблизительно указанную навеску на технических весах, затем один раз взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака.

Например, навеска, взвешенная на аналитических весах 1,7075 г.

Если растворим эту навеску 1,7075 г щавелевой кислотой в воде и разбавим до 250 мл, то концентрацию приготовленного стандартного раствора рассчитываем по пропорции:

Если 1,5757 г. - 0,1 н,
то 1,7075 г - х н

$$X = \frac{1,7075 \cdot 0,1}{1,5757} = 0,1127 \text{ н}$$

Значит, концентрация приготовленного стандартного раствора будет 0,1127 н.

По 2-пункту: теоретический расчет

$$M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ г} \quad \mathcal{E}_{\text{NaOH}} = 40 \text{ г}$$

Если 40 г NaOH - 1 л - 1 н будет

4 г - 1 л - 0,1 н

то 1 г - 250 мл - 0,1 н будет

Из теоретического расчета видно, что для приготовления 0,1 н ного рабочего раствора NaOH в объеме на 250 мл нужно будет растворить NaOH с навеской 1 г. до 250 мл в воде.

Практический расчет по второму пункту.

Во время опыта 1г навеску NaOH, найденную по теоретическому расчету, нужно будет отобрать х мл из 10% ного раствора NaOH, то есть в каком объеме 10 % ного раствора NaOH содержит 1 г. NaOH. Для этого составим пропорцию:

если 10 г NaOH - в 100 мл растворе

то 1г - в х мл растворе будет

$$X = \frac{1 \cdot 100}{10} = 10 \text{ мл}$$

значит, для приготовления приблизительно 0,1 н ного рабочего раствора NaOH в объеме на 250 мл, нужно будет отобрать 10 мл 10 % ного раствора NaOH и разбавить до 250 мл дистиллированной водой.

Для приготовления стандартного и рабочего раствора необходимо вести теоретические и практические расчеты:

по 1 - пункту теоретический расчет

$$M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126 \text{ г} \quad \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126}{2} = 63 \text{ г}$$

Если 6,3 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ растворить до - 1 л, то будет 1 н раствор

6,3 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ - / - 1 л - / - 0,1 н

х г - 250 мл - 0,1 н раствор

$$x = \frac{6,3 \cdot 250}{1000} = 1,5757 \text{ г}$$

Значит, если взвесим на аналитических весах 1,5757 г, растворим в воде и разбавим до 250 мл, то концентрация приготовленного стандартного раствора будет 0,1 н. Стандартные растворы готовят из веществ, которых химический состав соответствовал бы химической формуле и длительное время не изменялся количественный состав. (Например, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2C_2O_4$, $K_2Cr_2O_7$, As_2O_3 , Fe , $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и т.д.)

Практический расчет по третьему пункту.

Во время опыта взвесить 1,5757 г. щавелевой кислоты на аналитических весах отнимает много времени. Чтобы сэкономить время взвешивают данную навеску на технических весах, затем один раз взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака.

Например, навеска, взвешенная на аналитических весах, 1,7075 г. Если растворим эту навеску 1,7075 г щавелевой кислоты в воде и разбавим до 250 мл, то концентрацию приготовленного стандартного раствора рассчитываем по пропорции:

Если 1,5757 г. - 0,1 н
то 1,7075 г - х н

$$x = \frac{1,7075 \cdot 0,1}{1,5757} = 0,1127 \text{ н}$$

Значит концентрация приготовленного стандартного раствора будет 0,1127 н.

По 2 пункту: теоретический расчет

$$M_{NaOH} = 40 \text{ г} \quad \mathcal{E}_{NaOH} = 40 \text{ г}$$

Если 40 г NaOH - 1 л - 1 н будет

4 г - 1 л - 0,1 н

то 1 г - 250 мл - 0,1 н будет

Из теоретического расчета видно, что для приготовления 0,1 н рабочего раствора NaOH в объеме на 250 мл нужно будет растворить NaOH с навеской 1 г. до 250 мл в воде.

Во время опыта 1г навески NaOH, найденную по теоретическому расчету, нужно будет отобрать x мл из 10% ного раствора NaOH, то есть в каком объеме 10 % ного раствора NaOH содержит 1 г. NaOH. Для этого составим пропорцию:

если 10 г NaOH - в 100 мл растворе

то 1г - в x мл растворе будет

$$X = \frac{1 \cdot 100}{10} = 10 \text{ мл}$$

значит, для приготовления 0,1 н ного рабочего раствора NaOH в объеме на 250 мл, нужно будет отобрать 10 мл 10 % ного раствора NaOH и разбавить до 250 мл дистиллированной водой.

Отбираем 10 мл 0,1127 н. стандартного раствора шавелевой кислоты в коническую колбу на 250 мл, добавляют 1-2 к фенолфталена (ф-ф) и титруют рабочим раствором щелочи NaOH до появления розового цвета. Находим объем титранта (рабочего раствора NaOH), ушедшего на титрование, заносим в таблицу. Затем проводим ещё 2 параллельных опыта. Полученные результаты также заносим в таблицу. Из таблицы находят объем титранта среднего значения и по формуле рассчитываем нормальность рабочего раствора NaOH.

$V_{H_2C_2O_4}$	V_{NaOH}
10	10,9
10	10,8 } $V_{cp} = 10,8 \text{ мл}$
10	10,7
$N_{NaOH} = \frac{N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot V_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{V_{NaOH}}$	

Практический расчёт по четвёртому пункту

Из исследуемого раствора отбирают $V_{\text{кислота}}$ мл в мерную колбу на 250 мл и разбавляют водой до метки. Из этого раствора отбирают $V_{\text{ал}}$ (аликвотная часть) в коническую колбу, добавляют 1-2 к индикатора ф-ф и титруют рабочим раствором NaOH до появления розового цвета. Находят объем титранта NaOH, ушедшего на титрование и заносят в таблицу, затем проводят ещё 2 параллельных опыта. Также полученные результаты заносят в таблицу. Из

таблицы находят объем титранта среднего значения и по формуле рассчитывают процентное содержание кислоты исследуемого раствора.

$V_{\text{кислота}}$	V_{NaOH}
$V_{\text{ал}}$	V_1
$V_{\text{ал}}$	V_2
$V_{\text{ал}}$	V_3

Процентное содержание исследуемого раствора кислоты рассчитаем по формуле:

$$\%_{\text{кислота}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}^{\text{cp}} \cdot \mathcal{E}_{\text{кислота}} \cdot V_{\text{общ}} \cdot 100}{V_{\text{кислота}} \cdot V_{\text{ал}} \cdot 1000} \cdot \%$$

Контрольные вопросы

1. На чем основан метод объемного анализа?
2. Какие типы реакций используются в объемном анализе?
3. Какова классификация объемного анализа?
4. На чем основан метод нейтрализации?
5. Какие индикаторы используются для определения конца титрования в методе нейтрализации?
6. Какие растворы называют стандартными и какие требования предъявляются к ним?
7. Какие растворы называют рабочими и из каких веществ их готовят?
8. Что называют титрованием?
9. Какую концентрацию называют титром?
10. Какую концентрацию называют нормальной?
11. Как определяют конец реакции и как её называют?
12. Как определяют объём титранта, предназначенного на титрование исследуемого раствора?
13. Какой раствор называют титрантом?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

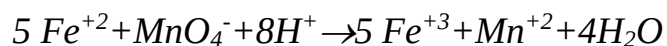
Продолжительность работы (4 часа)

Определение граммowego содержания двухвалентного железа в неизвестном растворе методом пермангонотометрии.

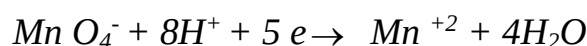
Цель работы: Изучить метод пермангонотометрии.

Теоретическая часть

Метод пермангонометрии относится к методу редоксиметрии и основан на реакции окисления-восстановления. Рабочим раствором является KMnO_4 . Так как KMnO_4 относится к сильным окислителям и применяется для определения содержания восстановителей (Например, As^{+3} , Sn^{+2} , Fe^{+2} , Cu^{+} , S^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, NO_2^- , H_2O_2 и т.д.) Окисление может проводиться как в кислой, так и в щелочной (или нейтральной) среде. При окислении в кислой среде марганец (VII) в составе KMnO_4 , применяемого для окисления, восстанавливается до Mn^{+2} , причем образуется соль марганца (II). Например, реакция с солями железа (II) проходит по уравнению:



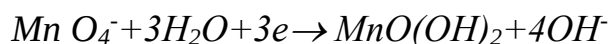
Восстановление MnO_4^- до Mn^{+2} протекает с присоединением пяти электронов



Поэтому грамм-эквивалент KMnO_4 равен:

$$\mathfrak{E} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г.}$$

При окислении в щелочной или нейтральной среде марганец (VII) восстанавливается до марганца (IV), причем образуется двуокись марганца MnO_2 , точнее, её гидрат $\text{MnO}(\text{OH})_2$, выпадающий в виде бурого осадка:



Следовательно, величина грамм-эквивалента KMnO_4

$$\mathfrak{E} = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ г.}$$

Стандартный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$ (+1,51 в) гораздо выше, чем стандартный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ (+0,59 в) Следовательно, окислительная способность перманганата в кислой среде несравненно выше, чем в щелочной среде. В то время как при титровании в кислой среде образуются почти бесцветные Mn^{+2} ионы, поэтому в пермангонометрическом методе не применяются индикаторы для определения конца титрования. Иногда метод пермангонометрии называют безиндикаторным методом.

Для приготовления стандартных и рабочих растворов производим теоретический и практический расчёты.

Необходимые приборы и реактивы:

- 1) бюретки;
- 2) пробирки;
- 3) пипетки;

4) конические колбы.

Порядок выполнения работы:

1 пункт: Приготовить 0,02 н ного стандартного раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ в объёме на 250 разбавлением 0,1 н ного стандартного раствора щавелевой кислоты.

2 пункт Приготовить приблизительно 0,2 н ного рабочего раствора $KMnO_4$ в объёме на 250 мл из 2 % ного раствора $KMnO_4$.

3 пункт Определить титр рабочего раствора $KMnO_4$.

4 пункт Определить граммовое содержание железа (II) в неизвестном растворе.

Для приготовления стандартных и рабочих растворов производим теоретический и практический расчеты.

Практический расчет (по 1 пункту)

Для приготовления 0,02 н ного разбавленного стандартного раствора щавелевой кислоты в объёме на 250 мл рассчитаем объём 0,1 ного стандартного раствора щавелевой кислоты по формуле:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

где N_1 - 0,02 н нормальная концентрация разбавленного раствора щавелевой кислоты;

V_1 - 250 мл объём разбавленного раствора щавелевой кислоты;

N_2 - 0,1 н нормальная концентрация щавелевой кислоты;

V_2 - объём 0,1 н ного раствора щавелевой кислоты.

$$\text{тогда } V_2 = \frac{N_1 V_1}{N_2} = \frac{0,02 \cdot 250}{0,1} = 50 \text{ мл}$$

Значит, если отбираем 50 мл 0,1 н ного стандартного раствора щавелевой кислоты и разбавим до 250 мл, то получим 0,02 н ного разбавленного стандартного раствора щавелевой кислоты.

Практический расчет (по 2 пункту)

$$M_{KMnO_4} = 158,03 \text{ г} \quad \vartheta_{KMnO_4} = \frac{158,03}{5} = 31,61$$

Если 31,61 г. $KMnO_4$, - 1000 мл - 1 н будет,

то х г - 250 мл - 0,02 н будет

$$X = \frac{31,61 \cdot 0,02 \cdot 250}{1000} = 0,158 \text{ г}$$

Практический расчет (по 3 пункту)

Для определения объема 2% ного исходного раствора, содержащего 0,158 г. KMnO_4 составим пропорцию:

Если 2 г KMnO_4 в 100 мл растворе содержит

0,158 г - в X мл растворе содержит

$$X = \frac{0,158 \cdot 100}{2} = 7,9 \text{ мл}$$

Значит, если отбираем 7,9 мл 2% ного исходного раствора KMnO_4 и разбавим водой до 250 мл, то концентрация разбавленного рабочего раствора KMnO_4 будет приблизительно 0,02 н.

По 4 пункту: Методика определения титра рабочего раствора KMnO_4 . Отбираем 10 мл 0,02 н ного стандартного раствора щавелевой кислоты в коническую колбу, добавляем 10-15 мл 10% ного раствора H_2SO_4 и нагреваем смесь на плитке до температуры 70-80° С. Затем титруем рабочим раствором KMnO_4 до появления малинового окрашивания раствора. Находим объем титранта, ушедшего на титрование и заносим в таблицу. Затем проводим ещё два параллельных опыта, полученные результаты также заносим в таблицу:

$V_{\text{кислота}}$	V_{NaOH}
10	V_1
10	$V_2 \quad \} = V_{\text{KMnO}_4}^{\text{cp}}$
10	V_3

Из таблицы находим объем титранта среднего значения и рассчитаем нормальную концентрацию рабочего раствора KMnO_4 по формуле:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{щавел}} \cdot V_{\text{щавел}}}{N_{\text{KMnO}_4}^{\text{cp}}}$$

Практический расчёт по 4 пункту:

Методика определения граммowego содержания двухвалентного железа в исследуемом растворе.

Отбираем $V_{\text{ал(аликвот)}}$ аликвотный объем из исследуемого раствора в коническую колбу, добавляем 10-15 мл 10 % ного раствора H_2SO_4 и титруем (без

нагревания)рабочим раствором KMnO_4 до появления малинового окрашивания. Находим объём титранта, ушедшего на титрование и заносим в таблицу. Затем проводим ещё два параллельный определений, полученные результаты также заносим в таблицу. Из таблицы определим объём титранта среднего значения и рассчитываем по формуле граммовое (г/л)содержание двухвалентного железа в исследуемом растворе:

$V_{\text{Fe}^{+2}}$	V_{KMnO_4}
$V_{ал}$	V_1
$V_{ал}$	V_2
$V_{ал}$	V_3
$G_{\text{Fe}^{+2}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}^{cp} \cdot \vartheta_{\text{Fe}}}{V_{ал}}$	

Контрольные вопросы

1. На чем основан метод пермангометрии?
2. Какие индикаторы применяются для определения точки эквивалентности в методе пермангометрии?
3. Для определения, каких веществ применяется метод пермангометрии?
4. В каких средах MnO_4^- восстанавливается до Mn^{+2} и MnO_2 ?
5. Как находят эквивалентную массу KMnO_4 ?
6. Для чего нагревают щавелевую кислоту при титровании с KMnO_4 и почему в начале титрования MnO_4^- восстанавливается до Mn^{+2} медленно, затем после 2-3 капель ускоряется?
7. Почему раствор KMnO_4 надо хранить в черной (коричневой) посуде?
8. В качестве установочного раствора какие вещества могут применяться (кроме щавелевой кислоты) для установки титра KMnO_4 .
9. Как готовят стандартный разбавленный раствор щавелевой кислоты?
10. Изложите методику установки титра KMnO_4 .
11. Изложите методику определения Fe^{+2} в исследуемом растворе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Продолжительность работы (4 часа)

Определение общей жесткости водопроводной воды методом комплексонометрии.

Цель работы: Изучить метод комплексонометрии.

Теоретическая часть

Метод комплексонометрии основан на реакции образования с металлоионами безцветного и прочного комплексного соединения с реактивом комплексона (III) (Трилон Б):

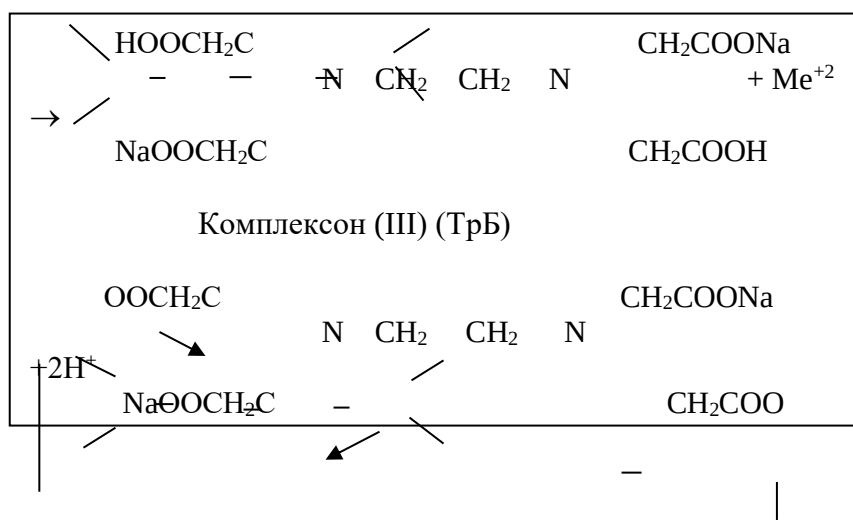
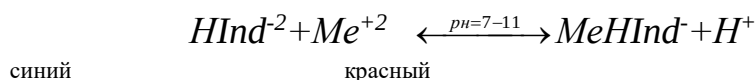


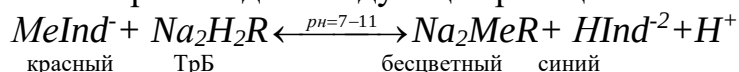
Рис.2. Комплексон (III) (ТрБ)

Здесь атом металла замещает атом водорода карбоксильной группы и образует валентную связь, а координационная связь за счет свободных пар электронов атома азота взаимодействует со всеми атомами элементов стехиометрически 1:1.

В методе комплексонометрии применяются металлохромные индикаторы для определения конца реакции. Металлохромные индикаторы с ионами металлов при определенных рН средах образуют окрашенные непрочные комплексные соединения и ведут себя как кислотно-основные индикаторы:



По методу комплексонометрии можно определять ионы Mg^{+2} , Ca^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} и т.д. При титровании металла ионов комплексомон III происходит следующая реакция:



Комплексонометрический метод чаще применяют для определения общей жесткости воды.

Необходимые приборы и реактивы:

- 1) бюретки
- 2) пробирки;
- 3) пипетки;
- 4) металлохромные индикаторы.

Порядок выполнения работы:

1 пункт: Приготовление 0,05 н ного рабочего раствора комплексона III в объеме на 250 мл.

2 пункт: Установка титра рабочего раствора комплексона III.

3 пункт: Определение общей жесткости водопроводной воды.

Для приготовления 0,05 н ного рабочего раствора комплексона III производим теоретический и практический расчеты.

Теоретический расчет по первому пункту.

$$M_{\text{ТрБ}} = 372 \text{ г/моль} \quad \mathcal{E}_{\text{ТрБ}} = \frac{372}{2} = 186 \text{ г/моль}$$

Если 186 гр. ТрБ - 1000 мл - 1 н ,
то х гр. ТрБ - 250 мл - 0,05 н

$$X = \frac{186,1 \cdot 0,05 \cdot 250}{1000} = 2,325 \text{ г}$$

Практический расчет по второму пункту

На аналитических весах взвесим 2,1220 г ТрБ, растворим и разбавим до 250 мл водой и концентрацию приготовленного раствора найдем по пропорции

Если 2,325 г - 0,05 н,
то 2,1220 г - х н будет

$$X = \frac{2,122 \cdot 0,05}{2,325} = 0,049 \text{ н}$$

Методика установки титра рабочего раствора ТрБ. Отбираем 10 мл 0,05 н стандартного раствора $MgSO_4$ в коническую колбу, разбавим водой до 100 мл и добавим 5-10 мл аммиачного буферного раствора, 1 ложечку сухого порошка индикатора хромогена черного. Затем титруем с рабочим раствором ТрБ до перехода красно-фиолетового цвета раствора в синий цвет. Титрование параллельных опытов проводят ещё 2 раза, находят среднее значение объёма

титранта, ушедшего на титрование и по формуле рассчитывают нормальность рабочего раствора ТрБ.

$$N_{TrB} = \frac{N_{MgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}}{V_{TrB}^{cp}}$$

Практический расчет по третьему пункту

Отбираем 100 мл водопроводной воды в коническую колбу, добавляем 5-10 мл аммиачного буферного раствора с pH=9-10, одну ложечку индикатора хромогена черного Т и смесь титруем рабочим раствором комплексона III от фиолетового до синего окрашивания. Затем проводим ещё два параллельных опыта и полученные результаты заносим в таблицу. Из таблицы находим объем титранта, среднее значение и по формуле рассчитаем общую жесткость (мг-экв/л) водопроводной воды.

$$Ж_{вода} = \frac{N_{TrB} \cdot V_{TrB} \cdot 1000}{V_{H_2O}} : \text{мг-экв/л}$$

$V_{суб}$	V_{TrB}
100	V_1
100	V_2
100	V_3

Контрольные вопросы.

1. На чем основан метод комплексонометрии?
2. Чем отличается комплексон III от неорганических комплексообразователей?
3. В каких отношениях взаимодействует комплексон III со всеми металлоинами?
4. Как определяют эквивалентную массу комплексона III?
5. Какое соединение образует комплексон III с металлоинами и каков цвет этого соединения?
6. С помощью какого индикатора определяют конец титрования?
7. Какое соединение образуют металлохромные индикаторы с металлоинами и какова прочность этого соединения?
8. Какие индикаторы называют металлохромами?

9. Изложите методику установки титра рабочего раствора комплексона III?

10. Изложите методику определения общей жесткости воды.

11. Какими свойствами обладают индикаторы, используемые в комплексонометрии?

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

Продолжительность работы (4 часа)

Определение pH раствора прямым потенциометрическим титрованием.

Цель работы: Изучить метод прямой потенциометрии.

Теоретическая часть

Потенциометрический метод основан на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор.

Потенциометрический метод разделяется на два вида:

1. Прямая потенциометрия
2. Потенциометрическое титрование.

Электрод, по потенциалу которого судят о концентрации определяемых ионов в растворе, называют индикаторным электродом. Величину потенциала индикаторного электрода принято называть электродом сравнения. Концентрацию неизвестного раствора определяют по уравнению Нерста. Зависимость величины потенциала индикаторного электрода от концентрации раствора может быть использована для определения точки эквивалентности при титровании.

Для определения pH раствора электроды погружают в раствор (стеклянный индикаторный электрод и электрод сравнения), создавая ячейку и соединяют в pH-метр.

Необходимые приборы, посуда и растворы:

pH-метр pH-340;

Стеклянные и хлоросеребряные электроды;

Бюретки на 25, 50 мл;

Стаканы 100, 200 мл;

0,1 н рабочий раствор

NaOH ; HCl

Пипетка - на 10 мл ;

Мерные колбы на 100, 200, 250, мл .

Порядок выполнения работы:

На начальном этапе определения измеряется рН известных буферных растворов. Для настройки рН-метра готовим растворы с значениями рН=1,68, рН=3,56, рН=4,06, рН=6,86, рН=9,73 стандартные буферные растворы и тем самым проверяем рН. Настройка проводится в следующем порядке: сначала измеряют рН=1,68 буферного раствора, заправляя прибор ручкой Е. Потом хорошенько моют электроды в дистиллированной воде и в этом же порядке измеряют рН=3,56, рН=4,06, рН=6,86 и рН=9,73. После измеряют рН неизвестного раствора, погружая в вымытые электроды. После определяют концентрацию ионов водорода по следующей формуле.

$$\text{pH} = [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

Контрольные вопросы

1. Что такое рН раствора?
2. Как механически определяют рН раствора?
3. Как измеряют рН буферного раствора?
4. Изложите метод потенциометрического титрования.
5. Как измеряют рН потенциометрическим методом?
6. Что такое прямое потенциометрическое титрование?
7. Что такое косвенное потенциометрическое титрование?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

Продолжительность работы (4 часа)

Определение процентного содержания концентрации кислоты потенциометрическим титрованием.

Цель работы: Ознакомить студентов с методом косвенной потенциометрии.

Теоретическая часть

В потенциометрическом методе титрования величина потенциала зависит от концентрации соответствующих ионов, погруженных в раствор.

Потенциал нормального водородного электрода условно приравнивают нулю. Э.Д.С. (электродвижущая сила) гальванического элемента составлен из индикаторного и нормального электрода сравнения, приравнивают потенциалу индикаторного электрода.

$$E_x = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}$$

$$\text{При } E_{\text{ср}} = 0 \quad E_x = E_{\text{инд}}$$

На практике часто в качестве электрода сравнения с неизвестным значением электродного потенциала используют каломельный электрод.

Электрод, потенциал которого хотят измерить, соединяют с электродом сравнения и получают ячейку.

Необходимые приборы, посуда и растворы:

pH-метр pH-340;

Стеклянные и хлоросеребряные электроды;

Бюретки на 25, 50 мл;

Стаканы 100, 200 мл;

0,1 н рабочие растворы NaOH и HCl

Пипетки - на 10 мл ; 25 мл.

Мерные колбы на 100, 200, 250, мл .

Порядок выполнения работы:

Из анализируемой кислоты HCl берём V_{Cl} мл, наливаем в мерную колбу и разбавляем до метки колбы водой. Хорошо перемешиваем и с помощью пипетки берём 10 мл кислоты и наливаем в стакан. Бюретку заполняем раствором NaOH и титруем с HCl, который находится в стакане. В процессе титрования каждый раз после добавления 0,5 мл кислоты записываем изменение значения показания стрелки гальванометра, соединенной на pH метре. Приближение к точке эквивалентности значение pH резко изменяется, а после точки эквивалентности изменение значения pH замедляется. Когда значение pH начинает меняться медленно при 0,1-0,05 интервалах останавливаем титрование. Заполняем таблицу значениями, полученными во время опыта.

Таблица 6

V_{NaOH}	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5

По приведенным значениям (таблица 6) чертим кривую титрования на миллиметровой бумаге.



Рис.3. Зависимость pH от объема NaOH.

С помощью кривой титрования определим расход V_x NaOH и объем (V_x). HCl.

Нормальность HCl определим по формуле:

$$N_{HCl} = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot V_{HCl}^{зм}}{V_{HCl}^{анал} \cdot V_{HCl}}$$

Из этой формулы находим процентное содержание кислоты.

Контрольные вопросы

1. Что такое кривые титрования?
2. Как определяют точку эквивалентности?
3. Что такое реакция нейтрализации?

4. Как определяют нормальность методом нейтрализации?
5. Что такое стандартный раствор?
6. Что такое буферный раствор?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11

Продолжительность работы (6 часов)

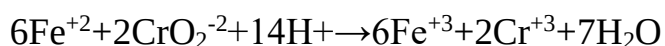
Определение процентного содержания двухвалентного железа потенциометрическим титрованием.

Цель работы: Ознакомить студентов с методом прямого и косвенного потенциометрического титрования.

Теоретическая часть

Определение процентной концентрации ионов железа (II) методом потенциометрии осуществляется в кислой среде титрованием с помощью стандартного раствора бихромата калия.

На основе титрования происходит следующая реакция:



Потенциал индикаторного электрода функционально связан с концентрацией ионов водорода. Водородный электрод, получаемый погружением платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью с насыщенным газообразным водородом в кислый раствор, находится в равновесии с ионами водорода.

При пользовании каломельным электродом, потенциал которого ($E_{\text{кал}}$) известен, значения E_x исследуемого раствора вычисляют по формуле:

$$E_x = E_{\text{кал}} - E_n$$

Необходимые приборы, посуда и растворы:

Ионометр ЭВ-74 или рН метр 340.

Платиновый и хлоросеребряный электроды.

Бюретки 25, 50 мл.

Стаканы 100, 200 мл.

Стандартный раствор: 0,1 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

10% ные растворы H_2SO_4 , FeSO_4 .

Пипетка на 10 мл.

Мерные колбы на 100, 200 мл.

Порядок выполнения работы.

Из анализируемых растворов H_2SO_4 и FeSO_4 берем V объём и наливаем в мерную колбу. Разбавляем дистиллированной водой до метки водой и хорошо перемешиваем. С помощью пипетки берем 10 мл FeSO_4 и наливаем в стакан, затем в стакан наливаем 10-15 мл 10% ный раствор H_2SO_4 . Бюретку наполняем с 0,1 н раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В стакан погружаем сначала в платиновый электрод, а потом хлоросеребряный электрод с помощью мостика и начинаем титрование. В

процессе титрования каждый раз после добавления 0,5 мл $K_2Cr_2O_7$, записываем изменение значения показания стрелки гальванометра. Приближение к точке эквивалентности значение потенциала резко изменяется, а после точки эквивалентности изменение значения потенциала замедляется. Когда значение потенциала начинает меняться медленно при 0,1-0,05, останавливаем титрование. Заполняем таблицу значениями, полученными во время опыта.

Таблица 7

$V_{K_2Cr_2O_7}$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
E								

На основании полученных значений рисуем кривую титрования. Она бывает двух видов:

Дифференциальная

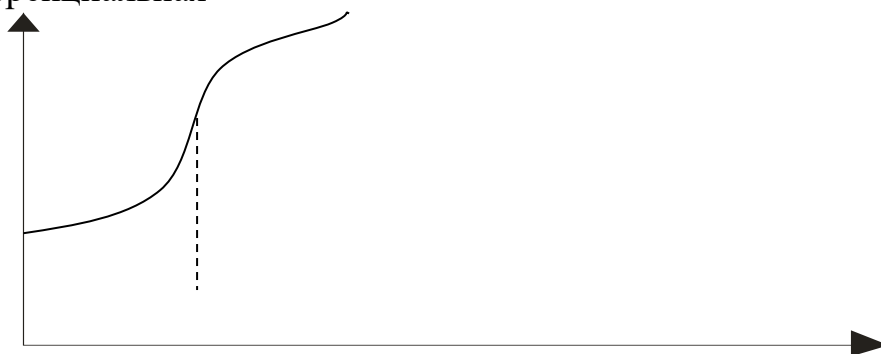


Рис.4. Дифференциальная кривая. Зависимость V_x от концентрации $FeSO_4$.

Таблица 8

$\Delta V = V_2 - V_1$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
$\Delta E = E_2 - E_1$						
$\Delta E / \Delta V$						

Интегральная:

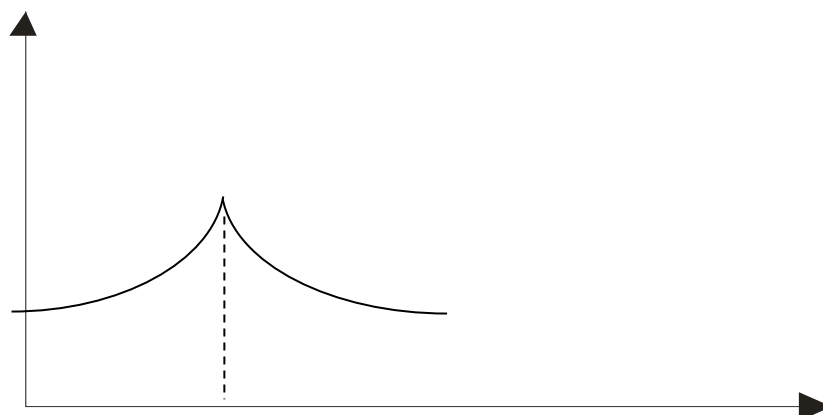


Рис.5 Интегральная кривая. Зависимость V_x от концентрации $FeSO_4$.

С помощью кривой титрования определим объём (V_x).

Контрольные вопросы.

1. Какие реакции лежат на основе потенциометрического титрования?
2. Как измеряют потенциал каломельного электрода?

3. С чем сравнивают потенциал каломельного электрода?
4. Как поддерживают слабую силу тока?
5. Как строят ячейку во время потенциометрического титрования?
6. Какую функцию выполняет ячейка во время потенциометрического титрования?
7. Как определяют точку эквивалентности по потенциалу индикаторного электрода?
8. Можно ли использовать потенциометрическое титрование для окрашенных растворов?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №12

Продолжительность работы (6 часов)

Определение цинка с гексацианферратом(II) калия амперометрическим титрованием.

Цель работы: Изучить метод амперометрического титрования.

Теоретическая часть

Амперометрическое титрование (поляриметрическое, гальванометрическое, вольт-амперное титрование) — электрометрический метод титрования, основанный на измерении величины тока в зависимости от объема добавленного титрующего раствора (титранта).

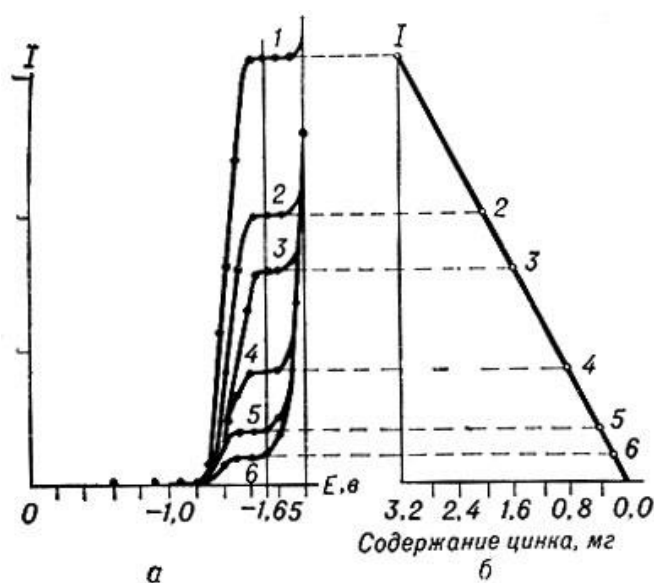


Рис.6
Графическое
изображение
связи между
поляграфией и

амперометрическим титрованием.

При этом точку эквивалентности определяют графически при помощи кривой. При амперометрическом титровании кривая обычно состоит из двух прямых, пересекающихся в точке эквивалентности. Одна прямая соответствует

изменению концентрации определяемого вещества в растворе, другая — концентрации титранта в растворе.

Концентрация титранта должна быть примерно в 10 раз больше концентрации титруемого вещества, чтобы избежать поправки на разбавление раствора при титровании. Можно показать связь между A и I , т.е. полярографией, методом анализа, основанным на регистрации зависимости силы тока от напряжения в электрической цепи, состоящей из исследуемого раствора и пары электродов. Получаемая при этом кривая называется полярографической волной. Высота этой волны пропорциональна концентрации исследуемого вещества. (рис.6.)

Схема методов амперометрического и вольт-амперометрического титрования.

Приборы вольт-амперометрии и амперометрии сильно не отличаются друг от друга. Схема прибора амперометрического титрования дана на рис.7.

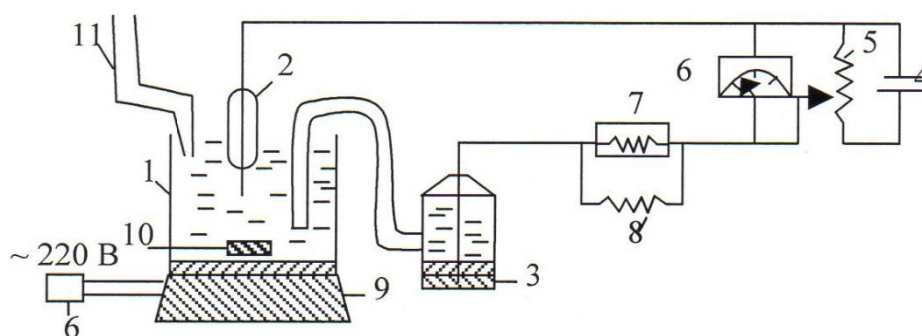


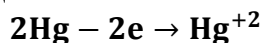
Рис. 7. Схема методов амперметрического и вольт-амперометрического титрования.

- 1-электролизёр
- 2-платиновый микроэлектрод;
- 3-каломельный электрод ;
- 4-источник постоянного тока;
- 5-магазин сопротивлений;
- 6-вольтметр;
- 7-микроамперметр;
- 8-чувствительность Шунта
- 9-магнитная мешалка;
- 10-полиэтиленовый металлический кусок;
- 11-полубюретка.

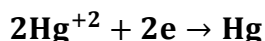
Схема прибора работает в следующем порядке: Из постоянного источника тока (4) и реостата распределительного напряжения ток идёт в магазин сопротивлений (5) через электроды (2,3) в требуемых потенциалах через вольтметр (6). В качестве индикаторного электрода используют платиновый микроэлектрод (2). В качестве сравнительного электрода используют каломельный электрод (3). Каломельный электрод-это стеклянный электрод, его

формула (Hg_2Cl_2), к нему добавляют насыщенный KCl , и в качестве токопроводимости используют платиновую проволоку. Значение потенциала не меняется, оно равно 0,247 В. Если платиновую проволоку присоединим к (“-”), она выполняет функцию катода, если присоединим к (“+”), то она выполняет функцию анода. В катоде происходит процесс восстановления, а в аноде - процесс окисления.

Уравнение реакции в катоде - это окисление:



Уравнение реакции в аноде - это восстановление:



В амперометрическом титровании по показанию микрометра можем сделать следующий вывод: с изменением концентрации меняется значение диффузионного тока.

Необходимые приборы, посуда и реактивы:

1. Электрорлизёр, стакан, где погружен анализируемый раствор;
2. Pt индикаторный электрод;
3. Каломельный электрод сравнения;
4. Ток постоянный;
5. Распределитель напряжения (магазин распределения);
6. Вольтметр;
7. Микроамперметр;
8. Чувствительность Шунта
9. Магнитная мешалка;
10. Полиэтиленовый металлический кусок;
11. H_2SO_4 , FeSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
12. Микробюретка.

Порядок выполнения работы

Аликвотную часть исследуемого раствора помещают в электролизёр, снабженный капельно-ртутным катодом и большим ртутным анодом. Между электродами устанавливают заданное напряжение, требуемое для выделения на катоде того или иного металла, и приступают к титрованию. В процессе титрования отмечают показание гальвонометра. На основании результатов титрования строят кривую амперметрического титрования, откладывая на оси ординат показания гальванометра, а на оси абсцисс-объём стандартного раствора. По этой кривой находят точку эквивалентности.

Количество определяемого вещества вычисляют по объёму стандартного раствора реактива, израсходованного до достижения точки эквивалентности. Методом амперметрического титрования можно определять вещества, которые не восстанавливаются и не окисляются на индикаторном электроде. Общий вид прибора показан на рис.7

Для выполнения амперметрического титрования проводят следующие этапы: в электролизёр (1) добавляют анализируемый раствор и фоновый раствор

с помощью полупроводниковых выпрямителей (4), присоединяем к току распределяющий диффузионный ток. С помощью распределителя диффузионного тока (5) определяем значения в вольтметре(6).

Чувствительность выправляем и увеличиваем чувствительность микроамперметра и включаем магнитную мешалку (9). С полубюретки (11) в электролизёр добавляем реактив с точной концентрацией и измеряем диффузионный ток с помощью микроамперметра. По полученным результатам строим кривую диффузионного тока от концентрации и определим точку эквивалентности. Метод основан на осаждении различных составных ионов при нейтральных условиях. В нейтральных условиях образуется осадок $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]$ В потенциале +0,8 В, на фоне образуется осадок $Zn_2[Fe(CN)_6]$ до потенциала +1,1 В. Платиновый микроэлектрод выполняет функцию анода, а каломельный электрод - функцию катода. Построение кривой показано на рис.7. Титрование ведётся на приборе амперометрического титрования. Титрование ведется при аммиачном условии, на фоне растворов 2% аммиака и этиловый спирт. Объем стакана 50мл, цилиндр 25 мл, полумикробюретка-5мл, мерная колба на 50мл. раствора 0,01н гексацианферрат (II) калия :

На аналитических весах взвешиваем вышеперечисленные соли, кладем в мерную колбу. Хорошо перемешиваем и доводим до метки водой. Определяем нормальность раствора по формуле. (см. лаб раб.6)

В мерную колбу 50 мл добавляем от 1-5 мл. объема исследуемый раствор, туда наливаем 30мл 3М CH_3COOH . Добавляем до метки воду, после 5-10 капель свежеприготовленного раствора 2% ного аммиака и наливаем в стакан(электролизёр). Включаем магнитную мешалку и электролиты. Шкалу вольтметра доведем до +0,8В. После в смесь добавляем 0,01н $K_4[Fe(CN)_6]$ и выправляем вольтметр. Добавляя в смесь 2% ный аммиак, доводим до эквивалентной точки. При этом за счет окисления диффузионный ток увеличивается.

Таблица 9

$C_{K_4[Fe(CN)_6]}$, гр								
$V_{K_4[Fe(CN)_6]}$, мл.	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
J , мкА								

Заполняем таблицу и рисуем кривую амперометрического титрования. По кривой находим количество цинка.

Контрольные вопросы

1. Как проводят амперометрическое титрование?
2. Что такое диффузионный ток?
3. Как измеряют диффузионный ток?
4. Как строят кривую диффузионного тока?
5. Как можно определить точку эквивалентности?
6. Как определяют чувствительность в амперометрическом титровании?

7. Какую функцию выполняет микроамперометр?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №13

Продолжительность работы (6 часов)

Определение висмута с комплексоном (III) амперометрическим титрованием.

Цель работы: Изучить метод вольт - амперометрического титрования.

Теоретическая часть

Метод амперометрии основан на измерении диффузионного тока, появившегося на электролизёре, где окисляются и восстанавливаются определяемые вещества.

В амперометрии и амперометрическом титровании используют два электрода. Первый индикаторный, он может быть ртутный, платиновый, вольфрамовый, танталовый. Здесь на электроде вещества или окисляются или восстанавливаются.

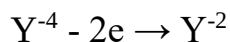
Второй электрод называют электродом сравнения или каломельным. При работе каломельного электрода сначала индикатор поляризуют, а потом в катоде и аноде происходит процесс поляризации (за счет диффузионного тока)

При амперометрическом титровании используется три вида реакции:

- 1.Окислительно-восстановительные реакции;
- 2.Реакция комплексообразования;
- 3.Реакция осаждения.

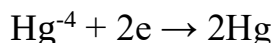
Метод основан на образовании внутрикомплексного соединения с комплексоном III (натриевая соль этилендиамина тетра уксусной кислоты) с висмутом.

Титрование проводится при напряжении +0,9 В. Функцию анода выполняет платиновый электрод. После эквивалентной точки в аноде происходит процесс окисления:



здесь анион Y^{-4} комплексон III .

Функцию катода выполняет каломельный электрод. На катоде восстанавливается ртуть:



Область применения вольт-амперометрии.

Вольт-амперометрия или амперометрическое титрование используется при определении неорганических веществ. В данном анализе можно определить 15-20 элементов одновременно. Относительная ошибка составляет 0,1-5,0%. Метод широко используется в заводских лабораториях, научно-исследовательских лабораториях.

Кривую вольт-амперометрии получают из полярографа. В этом методе качественно и количественно вещество определяют на кривой вольт-амперометрии. После появления потенциала на электроде вещество или окисляется или восстанавливается. Для каждого вещества существует свой потенциал выделения.

Для получения кривой вольт-амперметрии в электролизёр подают напряжение. Сначала повышение тока не наблюдается. (рис 8 промежуток АВ.). После загрузки электродов сила тока сильно повышается. (рис.8 промежуток СД). Здесь вещество или окисляется или восстанавливается. Появившийся ток называется диффузионным током.

При повышении напряжения диффузионный ток не увеличивается, однако принимает самое максимальное значение и скорость диффузии резко возрастает. Поэтому этот потенциал называют потенциалом выделения.

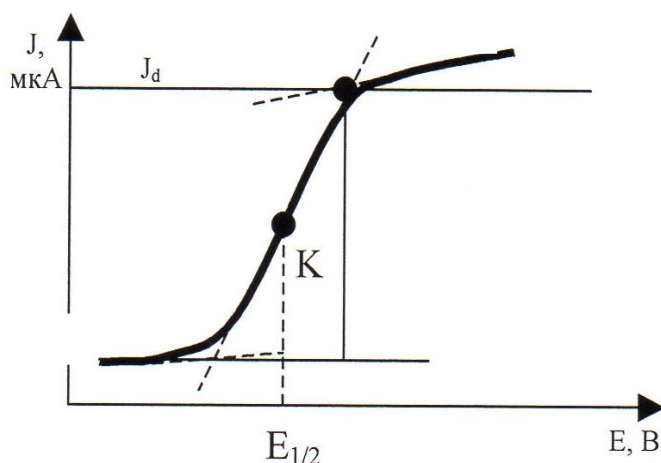


Рис. 8. Кривая вольт-амперметрии.

Между промежутками ВС и СД проведем перпендикулярную линию и найдём максимальное значение диффузионного тока. Это значение прямо пропорционально концентрации определяемого раствора.

Фоновый электролит.

Восстанавливающие ионы в микроэлектродах сближаются двумя силами:

Силой диффузии вокруг микроэлектрода;

Силой притяжения восстанавливающих ионов

За счет этих сил сила тока резко увеличивается. Чтобы избавиться от этого тока в исследуемый раствор добавляем индифферентный электролит. Данный электролит избавляет лишнюю силу тока. Его называют фоновым электролитом и его нужно добавлять с избытком. Концентрация фонового электролита в сто раз больше обычного электролита. В качестве фонового электролита используются KCl , Na_2SO_4 , NH_4Cl , NH_4OH . На поверхности микроэлектрода фоновый электролит для катионов служит перегородкой и сильно уменьшает силу притяжения восстановительных ионов.

Необходимые приборы и реактивы.

1. Электролизёр(стакан), где погружается анализируемый раствор;
2. Pt индикаторный электрод;

3. Каломельный электрод сравнения;
4. Постоянный ток;
5. Распределитель напряжения (магазин распределения);
6. Вольтметр;
7. Микроамперметр;
8. Чувствительность Шунта
9. Магнитная мешалка;
10. Полиэтиленовый металлический кусок;
11. Микробюретка.

Порядок выполнения работы

В мерную колбу 50 мл наливаем 1-5 мл. исследуемый раствор, туда добавляем 30 мл 1н HNO_3 . Наливаем до метки воду, после 5-10 капель 2% ный аммиак. Приготовленный раствор наливаем в стакан (электролизёр), ставим в магнитную мешалку. Шкалу вольтметра доведем до +0,9В. После в смесь добавляем 0,01 н Трилона Б. Включаем магнитную мешалку и выправляем вольтметр. Добавляя смесь, доводим до эквивалентной точки. При этом за счет окисления диффузионный ток увеличивается. Полученными значениями заполняем таблицу.

Таблица 10

$C \text{ v Тр.Б, гр}$								
$V_{\text{Тр.Б, мл}}$	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
$J, \text{ мкА}$								

Затем чертим кривую амперометрического титрования. Из кривой находим количество висмута.

Контрольные вопросы.

1. Как определяют количество неизвестного вещества амперометрическим титрованием?
2. Что такое фоновый электролит?
3. Что такое диффузионный ток?
4. Как строить кривую амперометрического титрования?
5. Что такое индифферентный электролит?
6. Как определяют максимальное значение диффузионного тока?
7. За счет чего увеличится диффузионный ток?
8. Что такое потенциал выделения?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

Продолжительность работы (6 часов)

Определение двухвалентного железа с бихроматом калия амперометрическим титрованием.

Цель работы. Изучить амперометрическое титрование индикаторным электродом.

Теоретическая часть

Амперометрическое титрование проводить двумя электродами:

- 1)индикаторный электрод;
- 2)электрод сравнения.

В качестве электрода сравнения используется платиновый электрод. (Биамперометрическое титрование).

В простом амперометрическом титровании в растворе должно находиться окисляющее вещество или восстанавливающее вещество, но в этом случае процесс окисления–восстановления идет в противоположном направлении и здесь появляется электрический ток.В биамперметрическом титровании в растворе находятся два электрода.

При биамперометрическом титровании в катоде должно быть восстанавливающее вещество, а в аноде-окисляющее вещество.

Например: ионы железа титруем с $K_2Cr_2O_7$. В растворе находятся соли $Fe(III)$ и $Fe(II)$. Здесь мы добавляем $K_2Cr_2O_7$ до эквивалентной точки. В системе появится ток напряжением 0,05 В.Значение тока изменяется в процессе титрования.Зависимость силы тока от объёма бихромата калия показана на рисунке 9.

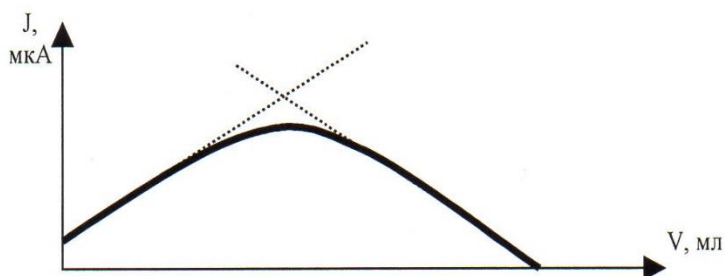


Рис. 9. Зависимость силы тока от объёма бихромата калия

С помощью бихромата калия увеличивается количество титранта и когда добавляется 50% титранта значение тока достигает до максимума. Когда закончится титрование значение тока падает до максимума.

Чувствительность метода очень высокая.

Кривые амперометрического титрования.

Кривые амперометрического титрования бывают трех видов: (рис.10)

- 1.Кривая по току исследуемого вещества.
- 2.Здесь в процессе электролиза участвует определяемое вещество, а добавляемый реактив и полученное вещество не участвуют. (10.1-кривая).
3. Кривая, где участвует определяемое вещество, а продукт не участвует.

Например: Для определения неизвестного вещества титруем вещество с 0,1н H_2SO_4 . Здесь в катоде происходит восстановление и сила тока понижается до эквивалентной точки.

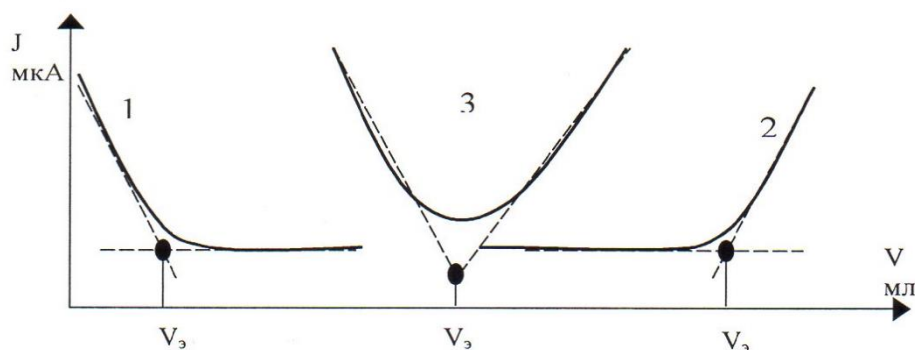


Рис.10. Кривые амперометрического титрования.

На рисунке 10 показана кривая титрования тока добавляемого реагента. В процессе электролиза участвует добавляемый реагент, а определяемое вещество и продукт реакции в процессе не участвуют (10.2-кривая).

Например: если для определения в аноде $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, его титруем с 0,005 н $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. После эквивалентной точки сила тока в аноде начинает увеличиваться за счет процесса окисления.

Кривая по току добавляемого реактива и определяемого вещества. Здесь в процессе электролиза участвует определяемое вещество, а продукт реакции не участвует. (10.3-кривая).

Например: Неизвестное вещество титруем с 0,005 н K_2CrO_4 . Измеряем силу тока, появившуюся после восстановления в катоде. Для построения кривой хватает 5-6 точек, полученных во время опыта. Эти точки могут лежать на расстоянии от эквивалентной точки.

Необходимые приборы, посуда и реактивы

Амперометрическое титрование проводится в специальных оборудованьях.

Электролизёр – 100 мл стакан;

Платиновый электрод;

Каломельный электрод;

Стакан – 50 мл;

Мерная колба- 50 мл;

Мерная бюретка -10 мл;

Цилиндр - %5 мл;

Полумикробюретка — 5 мл;

H_2SO_4 KNO_3 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Порядок выполнения работы.

В мерную колбу объемом 100 мл наливаем раствор Fe^{+2} в определенном количестве и разбавляем. Из раствора берем 10 мл в стакан и наливаем, разбавляя водой, хорошо перемешиваем. В электролизёр добавляем 20 мл 2 н H_2SO_4 5 мл 0,01 н KNO_3 (или KCl) (Фоновый раствор). Туда же добавляем

металлический кусок и погружаем электрод. С помощью магнитной мешалки мешаем раствор. С помощью выпрямителя даём напряжение с потенциалом + 1,3.В и титруем раствор с $K_2Cr_2O_7$, каждый раз добавляя по 0,3-0,5 мл $K_2Cr_2O_7$. Значение силы тока из амперометра записываем и заполняем таблицу 11.

Таблица 11

$C_{V_{K_2Cr_2O_7}}$, гр								
$V_{K_2Cr_2O_7}$, мл	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
J , мкА								

По данным таблицы 11 строят кривую амперометрического титрования $V_{K_2Cr_2O_7} \rightarrow J$, мкА. Из кривой находим эквивалентную точку и объём титранта, израсходованного на титрование.

Контрольные вопросы.

1. Теоретические основы амперометрического титрования.
2. Как строят кривую вольтамперии?
3. Как проводят качественный и количественный анализ в поляграфии?
4. Какие виды электродов используются в амперометрии?.
4. Какие виды амперометрического титрования вы знаете?
5. Какие электродные реакции происходят в процессе амперометрического титрования?
6. Какие электролиты используются в амперометрическом титровании?
7. Что такое поляграфия?
8. В каких областях применяют амперометрическое титрование?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №15

Продолжительность работы (6 часов)

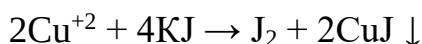
Определение двухвалентной меди биамперометрическим титрованием.

Цель работы. Изучить биамперометрическое титрование с электродом сравнения.

Теоретическая часть

Биамперометрическое титрование проводится с помощью двух одинаковых платиновых электродов.

Определение ионов меди (II) при биамперометрическом титровании проводят с помощью КJ и при выделении J_2 , происходит реакция восстановления:



Выделенный J_2 создает восстановленную систему ($J_2 / 2J$) и эту систему титруем с $Na_2S_2O_3$.

($S_2O_3^{-2} / S_4O_6^{-2}$ – не восстанавливаемая система).

Необходимое оборудование и приборы

Амперометрическое титрование проводится в специальных оборудованьях.

Платиновый электрод-2 шт

Каломельный электрод;
 стакан - 50 мл;
 Мерная колба- 50 мл;
 Мерная бюретка -10 мл;
 Цилиндр - %5 мл;
 Полумикробюретка - 5 мл
 стакан-на 50мл
 Серная кислота 1М
 Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 М
 Определяемый раствор, $\text{CuSO}_4 = 10^{-3}$ М.

Порядок выполнения работы

В мерную колбу объёмом 100 мл наливаем раствор меди в определенном количестве (1-5 мл), разбавляем 1М раствором H_2SO_4 и туда же насыпаем сухую соль КJ. Помещаем этот раствор на 3-5 минут в тёмное место. Затем в данный раствор погружаем 2 платиновых электрода. На электроды подаём напряжение 20 мВ и с помощью микробюретки добавляем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, титруя раствор. Значение тока начинает возрастать, доводим до максимального значения и при эквивалентной точке значение тока падает до нуля. Заполняем таблицу и чертим на миллиметровой бумаге кривую биамперометрического титрования и находим в точке эквивалентности объём титранта.

Таблица 12

$C \text{ V Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{ гр}$								
$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}, \text{ мл}$	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
$J, \text{ мкА}$								

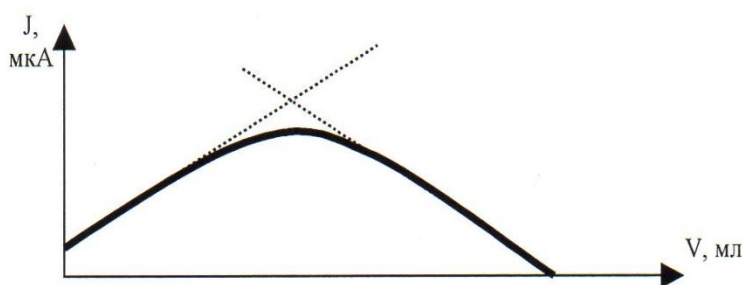


Рис.11. Кривая биамперометрического титрования меди с КJ

Контрольные вопросы.

1. Изложите теоретические основы биамперометрического титрования.
2. Как строят кривую в биамперометрии?
3. Как проводят качественный и количественный анализ в биамперометрии?
4. Какие виды электродов используются в биамперометрии?
5. Какие виды биамперометрического титрования вы знаете?
6. Какие электродные реакции происходят в процессе биамперометрического титрования?
7. Какие электролиты используются в биамперометрическом титровании?

8. Что такое биамперометрия?
9. В каких областях применяют биамперометрическое титрование?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №16

Продолжительность работы (6 часов)

Определение двухвалентной меди фотометрическим методом.

Цель работы. Ознакомить студентов с фотометрическим методом.

Теоретическая часть.

В фотометрии степень поглощения света (интенсивность окраски раствора) определяют с помощью фотоэлемента. Фотоэлемент представляет собой пластинку, покрытую слоем полупроводника (селен, сульфид серебра и др.). Световой поток, попадая на фотоэлемент, возбуждает в нем электрический ток. Фотометрия основана на поглощении света при (400-700 нм) световой волны. Здесь поглощаются световые волны цветных растворов. Это явление объясняется Законом Бугера-Ламберта-Бера. Способность поглощать световой луч называется оптической плотностью и обозначается буквой А.

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = E \cdot l \cdot C$$

Здесь:

Е – молярный коэффициент поглощения,

l – толщина слоя,

С - молярная концентрация раствора,

I_0 -интенсивность луча,

I – интенсивность луча, проходящего через раствор.

Величина возникающего фототока прямо пропорциональна падающему световому потоку (Закон Столетова).

Применение фотоэлементов дает возможность автоматизировать определение концентрации компонентов при химическом контроле технологических процессов. Преобразование световой энергии в электрическую на фотоэлементе связано с явлением фотоэффекта.

Фотоэффектом называется отрыв электронов от атомов различных веществ под влиянием световой энергии.

Принцип действия ФЭК-56М. Фотоэлектрокалориметр работает с двумя фотоэлементами. Метод основан на оптической компенсации, т.е. на уравнивании двух световых потоков, один из которых проходит через исследуемый раствор, другой - через растворитель. ("нулевой" раствор - чаще всего вода).

Устанавливают "Электрический ноль" прибора. Для этого с помощью рукоятки 2 световые потоки перекрывают шторкой. Рукояткой 7 устанавливают стрелку микроамперметра 1 и "0". При этом чувствительность прибора должна быть максимальной, для чего поворачивают рукоятку чувствительности против часовой стрелки до упора. Работу проводят на выбранном светофильтре в подобранных кюветах и при открытой шторке.

В левой кювете держатель во время измерений помещают кювету с растворителем.

В держатель устанавливают две кюветы: с раствором и с растворителем. Сначала на пути правого светового потока рукояткой помещают кювету с раствором. Вследствии поглощения света раствором на правый фотоэлемент будет попадать световой поток меньшей интенсивности, чем на левый фотоэлемент, и стрелка микроамперметра будет отклоняться от "0" и пропорционально поглощению света (концентрации окрашенного компонента). Вращая барабан левой диафрагмы, уравнивают интенсивность двух световых потоков. При этом стрелку микроамперметра устанавливают на "0". Затем по ходу правого светового потока рукояткой заменяют кювету с раствором на кювету с растворителем; При этом фотоэлектрическое равновесие вновь нарушается, так как растворитель прозрачнее и интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент, увеличивается. Стрелка микроамперметра снова отклонится от "0". Вращая правый барабан 3, уменьшают интенсивность правого светового потока до установления стрелки микроамперметра на "0". Показания на красной шкале правого барабана 3 будут соответствовать поглощению света раствором (абсорбционности).

Необходимые приборы и реактивы:

1. Фотокалориметр ФЭК-56, КФК-2, КФК-3.
2. Рабочий раствор сульфата меди, 1 мг/мл, 3,931 г соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяем в 25 мл 2 М растворе H_2SO_4 и разбавляем до 1 л.
4. Стандартный раствор меди. 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 мг / 50 мл ли

Порядок выполнения работы

Определение меди (II) в сульфате меди CuSO_4 чаще всего ведут аммиачным методом. Этот метод основан на реакции взаимодействия катионов Cu^{2+} с избытком раствора аммиака:



Комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет интенсивный синий цвет.

Работу ведут в следующем порядке:

1. Готовят серию стандартных растворов.
2. Подбирают кюветы и светофильтр.
3. Измеряют абсорбционность всех стандартных растворов
4. Строят градуировочный график.
5. Подготавливают исследуемый раствор.
6. Измеряют абсорбционность исследуемого раствора.

По градуировочному графику находят содержание меди (II) в исследуемом растворе:

Для приготовления стандартных растворов готовят эталонный раствор сульфата меди (II). Для этого на аналитических весах взвешивают 3,9270г

химически чистого сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, количественно переносят навеску в мерную колбу объемом 1000 см^3 , растворяют в воде, добавляют $5,00 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты ($=1,84 \text{ г/см}^3$) и доводят объем до метки дистиллированной водой. В 1 см^3 приготовленного раствора содержится 1 мг Cu^{2+} .

Для построения градуировочного графика готовят стандартные растворы. Сначала готовят растворы максимальной концентрации. Для этого в мерную колбу объемом 50 см^3 отбирают пипеткой $25,00 \text{ см}^3$ эталонного раствора, добавляют $10,00 \text{ см}^3$ разбавленного (2:3) раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, доводят объем водой до метки, тщательно перемешивают и переливают в стакан или коническую колбу. По данному раствору подбирают условия работы. Затем готовят в той же мерной колбе остальные стандартные растворы, отбирая пипеткой соответственно $20,00$; $15,00$; $10,00$; $5,00$; $2,50 \text{ см}^3$ эталонного раствора и по $10,00 \text{ см}^3$ разбавленного (1:3) раствора аммиака. Для каждого раствора измеряют 4-5 раз на фотоэлектрокалориметре абсорбционность, находят среднее арифметическое значение и строят градуировочный график в координатах А-Т или А-С.

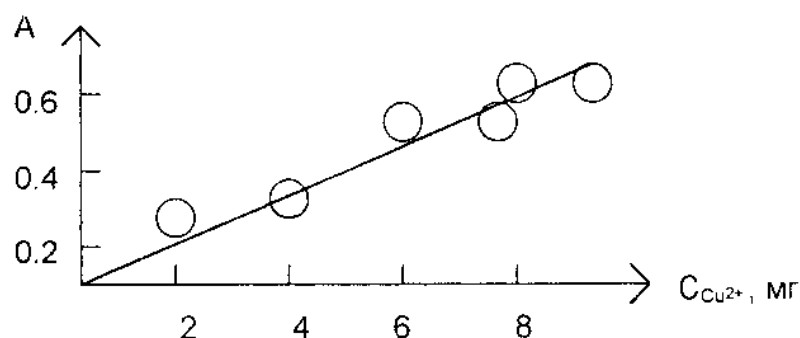


Рис.12.Зависимость оптической плотности от концентрации.

Затем в тех же условиях измеряют абсорбционность исследуемого раствора 4-5 раз и по среднему значению А находят по графику титр или концентрацию меди в исследуемом растворе. Результаты определений записывают в табл.13.

Способ построения калибровочной кривой для иона Cu^{2+} .

Для построения калибровочной кривой в мерные колбы (по 100 мл) наливают 1 ; $1,5$; 2 ; $2,5$; 3 мл стандартного раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и наливают по 5 мл NH_4OH . Объем в колбах доводят до метки дистиллированной водой. Потом измеряют оптическую плотность, пользуясь светофильтром 590 нм ; кюветой $l=10 \text{ мм}$.

Вычисляют значение холостой пробы и строят калибровочный график, (рис.12.)

Таблица 13

С (мг/мл)	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
Vмл	1	1,5	2,0	2,5	3,0

A	0,22	0,5	0,6	0,66	0,98

C - концентрация раствора, мг/мл.

V - объем раствора, мл.

A - оптическая плотность.

В мерную колбу 100 мл вносят пипеткой 10 мл пробы. Затем наливают 5мл 10%-ого NH_4OH . Содержимое доводят до метки водой и измеряют оптическую плотность. Содержание Cu^{2+} находят по калибровочной кривой и вычисляют по следующей формуле

$$X = \frac{A \cdot V \text{ колбы}}{B}, \text{ мг/мл};$$

где A- значение оптической плотности Cu^{2+} в пробе;

B - объем пробы, мл.

V- объем колбы, мл (100мл).

Таблица 14

V мл	B мл	C мг/мл	X мг/мл
1	2	3	4

Контрольные вопросы

- 1.Что такое оптическая плотность?
- 2.Что такое интенсивность света?
- 3.На каком приборе измеряют оптическую плотность?
- 4.Что даёт интенсивность спектральных линий?
- 5.На чем основан калориметрический метод?
- 6.Опишите Закон Бугера-Ламберда-Бера.
- 7.Как можно выразить физический смысл Закона Бугера-Ламберда-Бера?
- 8.Что такое эмиссионный анализ?
- 9.Что означает зависимость между интенсивностью окраски раствора и содержанием неизвестного вещества?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17

Продолжительность работы (6 часов)

Фотометрическое определение остаточного алюминия в сточных водах.

Цель работы: Ознакомить студентов с фотометрическим методом и обучить определять остаточное количество алюминия.

Теоретическая часть

Принцип работы ФЭК-56 М. Для повышения точности измерения на ФЭК-

56М используют световые фильтры. Светофильтр поглощает из светового потока те лучи, которые не поглощаются раствором. Необходимо поставить такой светофильтр, который наиболее полно поглощает указанные лучи, чтобы разница интенсивности прошедшего света и разница силы возникающего тока относились исключительно за счет лучей, поглощаемых раствором. Для выбора светофильтра замеряют абсорбционность концентрированного стандартного раствора на всех восьми светофильтрах (синий, зеленый, желтый, красный и т.д.). Светофильтр светового потока включают рукояткой 8 (рис.13).

По полученным данным строят кривую светопоглощения в координатах абсорбционности А-длина волны λ . Определение проводят с светофильтром, показывающим максимальную чувствительность прибора (абсорбционность для данного раствора). Правильный подбор светофильтров важен для получения результатов вольт-амперометрического анализа. Ориентировочно светофильтры можно подобрать, пользуясь табл. 15.

К прибору ФЭК-56 М прилагаются четыре комплекта кювет. Каждый комплект содержит 7 кювет со следующими расстояниями между рабочими гранями (рабочей длиной), мм; 50,30, 20, 10, 5, 3, 1. Объем кювет от 0,50 до 20,00 см, раствор наливают в кюветы до метки.

Остаточное количество определяется методом фотометрии, как и при определении меди.

Способ построения калибровочной кривой для иона алюминия.

Необходимые приборы и реактивы:

- 1.Фотокалориметр ФЭК-56.
- 2.Рабочий раствор алюминия, 1 мг/мл.
- 3.Стандартный буферный раствор.

Порядок выполнения работы

Для построения калибровочной кривой в мерные колбы (по 100 мл) наливают 1; 1,5; 2; 2,5; 3 мл стандартного раствора алюминия и по 5мл буферного раствора. Объем в колбах доводят до метки дистиллированной водой. Потом измеряют оптическую плотность, пользуясь светофильтром: 590нм; кюветой 1см.

Вычисляют значение холостой пробы и строят калибровочный график; (рис.13)

Таблица 15

С (мг/мл)	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
Vмл	1	1,5	2,0	2,5	3,0
А	0,22	0,5	0,6	0,66	0,98

C - концентрация раствора, мг/мл.

V - объем раствора, мл.

A - оптическая плотность.

В мерную колбу 100 мл вносят пипеткой 10 мл пробы. Затем наливают 5мл 10%-ого NH_4OH . Содержимое доводят до метки и измеряют оптическую плотность. Содержание Al^{3+} находят по калибровочной кривой и вычисляют по следующей формуле:

$$X = \frac{A \cdot V \text{ колбы}}{B}, \text{ мг/мл};$$

где

A- значение алюминия в пробе;

B - объем пробы, мл.

V колбы - объем колбы, мл (100мл).

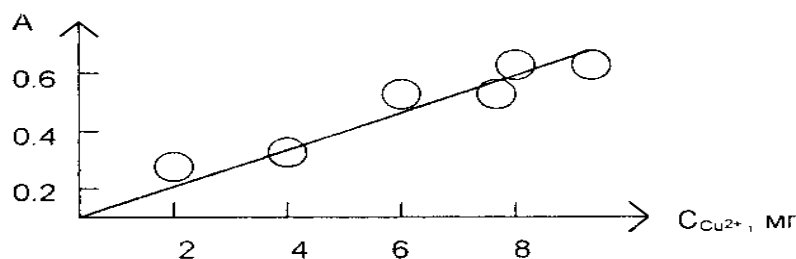


Рис. 13. Калибровочная кривая зависимости концентрации алюминия сульфата от оптической плотности.

Таблица 16

V мл	B Мл	C мг/мл	X мг/мл
1	2	3	4

Форма отчета

- 1.Цель и задачи работы.
- 2.Проведение расчёта и заполнение таблицы 14.3.
- 3.Вывод.

Контрольные вопросы

- 1.Оптическая плотность раствора.
2. С чем связана концентрация окрашенного раствора?
3. Сколько вариантов существует в калориметрическом определении?
- 4.Метод уравнивания.

5. Какие методы относятся к визуальным методам?
6. С чем связана сила тока, возникающая при световой энергии?
7. Какие процессы происходят на фотоэлементе?
8. На чем основано калориметрическое титрование?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №18

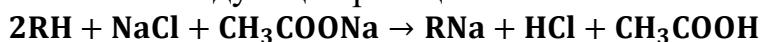
Продолжительность работы (8 часов) Определение количества соли методом

ионообменной хроматографии в смеси NaCl и CH₃COONa

Цель работы: Ознакомить студентов с методом ионообменной хроматографии.

Теоретическая часть

Метод ионообменной хроматографии основан на реакции, где в Н – форме катиониты обмениваются следующей реакцией:



В ионообменной колонке соли HCl и CH₃COOH обмениваются в эквивалентном количестве. Поэтому здесь используют хроматографический метод.

Хроматографический метод анализа был открыт С. Цветом в 1903 году. Хроматографический метод анализа основан на избирательной способности некоторых твердых веществ адсорбировать (поглощать) различные компоненты, находящиеся в окружающей среде (жидкости и газы). Это явление называется сорбцией (адсорбцией), а поглотитель - сорбентом (адсорбентом). Количество поглощенного вещества зависит от природы и сорбента, от структуры сорбента, а также от температуры и среды раствора. Наряду с процессом сорбции наблюдается обратный процесс - десорбция, при которой компонент удаляется с поверхности сорбента и переходит в окружающую среду (в раствор или газовую среду) без изменения первоначальных свойств.

Хроматографический метод анализа широко применяют как в качественном, так и в количественном анализе для отделения примесей и получения химически чистых препаратов, для разделения и выделения компонентов из неорганических и органических сложных веществ. Выделенные компоненты определяют химическими методами анализа. Применение хроматографии для разделения смесей значительно ускоряет проведение анализа, уменьшает потери определяемых компонентов.

В зависимости от агрегатного состояния разделяемой смеси различают газовую, жидкостную и газо-жидкостную хроматографию. По механизму разделения: сорбционную, распределительную, ионообменную, осадочную и другие виды хроматографии. По способу проведения хроматографического процесса: колоночную, капиллярную, плоскостную (бумажную), тонкослойную. Большое значение в анализе неорганических соединений имеет ионообменная хроматография.

Движущая фаза	Недвижущая фаза	Название методов
Жидкий растворитель	Твёрдый адсорбент	1) Жидкостно-адсорбционная хроматография 2) Ионообменная хроматография 3) Осадительная хроматография
Газоноситель	Твёрдый адсорбент	4) Газо-адсорбционная хроматография
Жидкий растворитель	Жидкий растворитель	5) Жидкостно-распределительная хроматография
Газоноситель	Жидкий растворитель	6) Газо-жидкостная хроматография

1-газовый баллон; 2-редуктор; 3-испаритель; 4-микрошприц; 5-хроматографическая колонка; 6,8-термостат; 7-детектор; 9-регистратор.

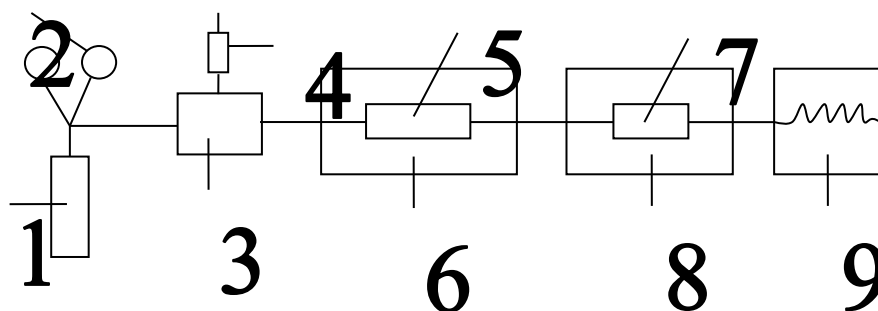
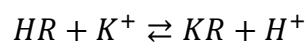


Рис. 13. Принципиальная схема газо-хроматографа

Жидкостная распределительная хроматография используется в тех случаях, когда два раствора не смешиваются. Происходит такой же механизм реакции:



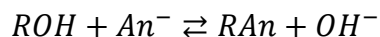
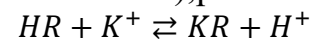
$$S = \frac{1}{2} h \mu$$

t_1, t_2, t_3 – время выхода пика минут;

h - высота пика, см;

μ_1, μ_2, μ_3 – ширина пика, см;

При ионообменной хроматографии ионный обмен происходит на поверхности сорбента. Ионы (H^+ или OH^-), работают на колонке.



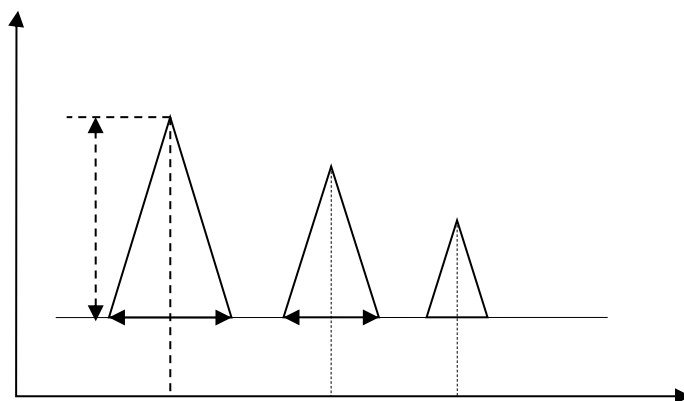


Рис 14. Хроматограмма

Необходимые приборы и реактивы

1. Ионообменная колонка КУ-2
2. рН-метр рН-340 марка.
3. Стекланный хлоросеребряный электрод.
4. Магнитная мешалка.
5. Стакан-150-200мл
6. Пипетка-10 мл.
7. Бюретка -25мл.
8. Мерная колба-100мл.
9. NaOH -0,1 н.
10. Анализируемые системы. NaCl и CH₃COONa (1-3 мг/мл)

Порядок выполнения работы

Перевод катионита в Н-форму (4 часа)

Для этого 10-20 мл раствора 10% HCl проводим через колонку. Затем лишнюю кислоту промываем водой в колонке. Нейтрализацию определяем с помощью индикатора метил-оранж. Если появится жёлтый цвет, то значит колонка полностью очищена от кислоты.

После через колонку пропускаем исследуемый раствор и повторяем те же операции, приведенные выше. Получился раствор-элюат.

Потенциометрическое титрование (4 часа)

В мерную колбу наливаем 50 мл элюата и доводим до метки воды. Измеряем рН и ставим в магнитную мешалку. Титруем с раствором NaOH и заполняем таблицу.

Таблица 18

NaOH	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
рН												

Сначала добавляем по 0,5мл, тогда рН изменится медленно, при эквивалентной точке она резко возрастает. Это называется «скачком»

титрования. Продолжаем титрование, потом опять скачок. Затем заканчиваем титрование. При первом скачке учитываем количество NaOH, а при втором скачке-количество HCl.

Количество граммов смеси солей NaCl и CH₃COONa определяем по следующим формулам

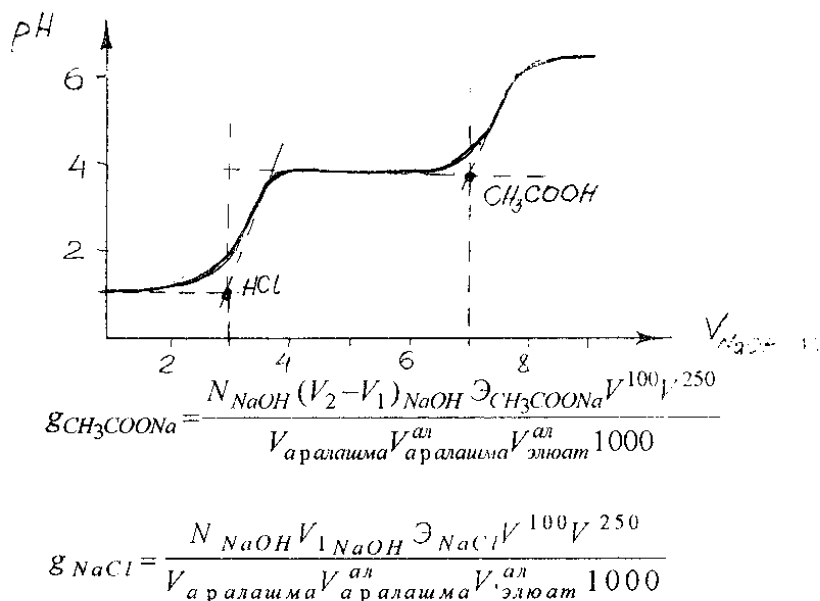


Рис. 15. График зависимости pH от V_{NaOH} в потенциометрическом титровании с переводом катионита в Н-форму

Контрольные вопросы

1. Как поглощаются катионы цинка катионитом, находящимся в H⁺ форме?
2. Что такое регенерация и для чего она проводится?
3. Как и для чего проверяют полноту промывания катионита от хлорид-ионов после регенерации его раствором соляной кислоты?
4. В чем заключается подготовка хроматографической колонки к проведению адсорбции определяемого иона?
5. Для каких целей используется хроматографическое разделение смесей или компонентов?
6. Каким образом определяется содержание компонентов?
7. Как практически определить содержание Cu²⁺ в исследуемом растворе методом ионообменной хроматографии?
8. Навеску соли меди (II) массой 0,9985г растворили в мерной колбе объемом 500 см³; 50,00 см³ этого раствора пропустили через катионит. На титрование выделившейся серной кислоты израсходовано 28,40 см³ раствора NaOH с концентрацией с (NaOH) 0,05 моль/л. Вычислить массовую долю (%) меди в образце. Ответ: 45,18%.
9. Через катионит пропустили 50,00 см³ раствора, содержащего растворимые сульфаты. Раствор серной кислоты, полученный в результате

ионного обмена, оттитровывали 25,80 см³ раствором KOH: $T(KOH/SO_4^{2-}) = 0,004802$ г/см³. Вычислить массу SO_4^{2-} в 50,00 см³ раствора. Ответ: 0,1239г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Sun, J. You, C. Song, "LC-Fluorescence detection analysis of amino acids from *Stellera chamaejasme* L. using 2-[2-(dibenzocarbazole)-ethoxy] ethyl chloroformate as labeling reagent, *Chromatographia* 2010, 72, 641-649.
2. J. Oomens, J. D. Steill, B. Redlich, „Gas-phase IR spectroscopy of deprotonated amino acids”, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 4310-4319.
3. Миркомилова М. С. Аналитик кимё ва физик-кимёвий таҳлил. –Тошкент: Ўқитувчи, 2003.
4. Алексеев П. М. Курс качественного полумикрометодного анализа. – Тошкент: Ўқитувчи, 2006.
5. Алексеев В.Н. Качественный анализ. –М.: Химия, 2002.
6. Крешков А.П. Основы аналитической химии. –М.: Химия. Том 1-2, 2007.
7. Миркомилова М. С. Аналитик кимё ва физик-кимёвий таҳлил сифат таҳлили. Услубий кўрсатма. 1 ва 2- қисмлар. Тошкент: Конструктор ИИЧБ, 2003.
8. Кельнер Р., Мерме Ж., Отто М и др Аналитическая химия: Проблемы и подходы. –М., 2004. -133 с.
9. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа.- М.: Химия, 2004, 410 с.
10. Крешков А.П. Основы аналитической химии.-М.: Химия, 2000, С. 147-190; 2007, С. 161-216.

Дополнительная литература

1. Алесковский В.Б., Яцимирский К.Б. и др. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа.- Л.: Химия, 2001, С. 252-292.
2. Сонгина О.А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1967.
3. Петрухина О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. - М.:Химия, 2002, 248 с.
4. Алесковский В.Б. Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 2008, 372 с.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа (часть 2) М.: Высшая школа, 2009, 384 с.

Интернет сайты

1. www.gov.uz – Ўзбекистон Республикаси ҳукумат портали.
2. [http: www.xumuk.ru](http://www.xumuk.ru)
3. [http: www.chem-astu.ru](http://www.chem-astu.ru)
4. [http: www.dic.academic.ru](http://www.dic.academic.ru)
5. [http: www.lomonosov-fund.ru](http://www.lomonosov-fund.ru)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Лабораторная работа №1. Ознакомление с аналитическими реакциями катионов первой аналитической группы и их систематической анализ из смеси	4
Лабораторная работа №2. Ознакомление с аналитическими реакциями катионов второй аналитической группы и их систематический анализ из смеси	7
Лабораторная работа №3. Ознакомление с аналитическими реакциями катионов III-аналитической группы и их систематический анализ из смеси	10
Лабораторная работа №4. Ознакомление с аналитическими реакциями некоторых анионов I-III аналитических групп и их систематический анализ из смеси	17
Лабораторная работа №5. Анализ простой сухой соли. (Катионный анализ, анионный анализ)	22
Лабораторная работа №6. Нейтрализация. Определение процентного содержания кислоты методом нейтрализации	23
Лабораторная работа №7. Определение граммового содержания двухвалентного железа в неизвестном растворе методом пермангонотометрии.	29
Лабораторная работа №8. Определение общей жесткости водопроводной воды методом комплексонометрии.	33
Лабораторная работа №9. Определение pH раствора прямым потенциометрическим титрованием.	36
Лабораторная работа №10. Определение процентного содержания концентрации кислоты потенциометрическим титрованием.	37
Лабораторная работа №11. Определение процентного содержания двухвалентного железа потенциометрическим титрованием.	39
Лабораторная работа №12. Определение цинка с гексацианферратом (II) калия амперометрическим титрованием.	41
Лабораторная работа №13. Определение висмута с комплексоном (III) амперометрическим титрованием.	45
Лабораторная работа №14. Определение двухвалентного железа с бихроматом калия амперометрическим титрованием.	47
Лабораторная работа №15. Определение двухвалентной меди биамперометрическим титрованием	50
Лабораторная работа №16. Определение двухвалентной меди	52

фотометрическим методом

Лабораторная работа №17. Фотометрическое определение 55
остаточного алюминия в сточных водах.

Лабораторная работа №18. Определение количества соли методом 58
ионообменной хроматографии в смеси NaCl и CH₃COONa

Литература 62

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И
ИННОВАЦИИ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМА КАРИМОВА**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

**Методическое пособие
для выполнения практических занятий.**

Ташкент 2024

«Аналитическая химия и физико-химический анализ». Методическое пособие для выполнения практических занятий.

Сост.: Зияева М.А. Ташкент, ТашГТУ. 2024. 115 с

Методическое пособие составлено по рабочей программе для студентов направления 5630100 «Экология и охрана окружающей среды» (в производстве).

Данное методическое пособие рассчитано для выполнения практических занятий с целью закрепления знаний студентов по качественному, количественному и физико-химическому анализу.

Методическое пособие предназначено для студентов экологических, химических специальностей технических ВУЗов.

Печатается по решению научно-методического совета Ташкентского государственного технического университета.

Рецензенты:

доц. Хамидова Г.Р. (НУУЗ);

доц. Аюбова И.Х. (ТашГТУ)

Введение

Аналитическая химия и физико-химический анализ - наука о методах анализа вещества и их соединений. Наряду с этим существует понятие о химическом анализе, известные методы определения химического состава воздуха, природных и сточных вод, а также почвы, использующихся на практике. Предметом аналитической химии и физико-химического анализа как науки являются теория и практика анализа. Аналитическая химия и физико-химический анализ научно обосновывают общие вопросы теории химического анализа и разрабатывают новые методы определения химического состава различных веществ. Одновременно с вопросами общей теории аналитическая химия и физико-химический анализ обосновывают и развивают частные вопросы анализа, относящиеся к существующим и разрабатываемым новым методам анализа.

Аналитическая химия и физико-химический анализ ставят перед собой три основные цели:

Качественный анализ - определение качественного состава вещества, т.е. исследуемое вещество состоит из элементов или группы элементов.

4. Количественный анализ позволяет определять количественный состав объекта, т.е. из каких количеств атомов или ионов молекул состоит объект.

5. Физико-химический анализ-это инструментальный метод анализа для качественного и количественного определения состава вещества.

Предмет «Аналитическая химия и физико-химический анализ» играет огромную роль в научном и техническом прогрессе, в значительной степени способствуя развитию многих естественных наук, например: геохимии, геологии, минералогии, физики, биологии, агрохимии, а также металлургии, медицины и т.д. Особую роль предмет «Аналитическая химия и физико-химический анализ» играет в развитии самой химической науки, одной из важнейших областей естествознания.

Аналитическое определение необходимо при выполнении научно-исследовательской работы по экологии, а также в области геохимии, геологии, минералогии, металлургии, медицины и др. Большое значение имеют аналитическая химия и физико-химический анализ в производстве, где необходим постоянный контроль для предупреждения брака, причиной которого часто бывают нежелательные примеси в исходном сырье, полупродуктах и готовой продукции. По результатам анализа судят о течении технологического процесса и о качестве получаемого материала.

Глава I

Классификация и статическая обработка результатов анализа.

В каждой физической и химической измерении мы пропускаем ошибки,но из этих ошибок нельзя избежать.При измерении определить ошибки очень тяжело,потому определить их.

При химическом анализе ошибки делятся на две группы:.

1) Случайные ошибки-она определяет характер эксперимента.

2) Систематические ошибки:источники ошибок;

а) индивидуальная ошибка экспериментатора;неправильное проведение образца,неправильное вымывание осадка,температура и др.

б) ошибка прибора;учлов асбобларининг хатолиги.

в) ошибки методов..

Случайные ошибки определяют при несовместимости результатов эксперимента.

Ошибки в свою очередь делятся на две группы:

1) Абсолютная ошибка.

Абсолютная ошибка- это разница теоритического значения и значения эксперимента.

Относительная ошибка- это разница теоритического значения и значения эксперимента и умножается на 100,она выражается в процентах

Задачи и упражнения по ошибкам в анализе.

Задача1.

В соли бария хлорида истенное процентное содержание кристаллизационной воды равняется 14,75 % ,а при анализе обнаружено 17,70 % . Рассчитайте абсолютную и относительную ошибку анализа.

Дано: $q_T^1 = 14,75\%H_2O$; $q_T^2 = 14,75\%H_2O$

Найти: $D_T = ?$; $D_0 = ?$

Решение: Абсолютную ошибку находим следующей формулой:

$$D = q_T^1 - q_T^2 ;$$

$$D = 14,70 - 14,75 = -0,05\%$$

А относительную ошибку находим,

$$D_0 = \frac{D \cdot 100}{q_T^2} = \frac{-0,05 \cdot 100}{14,75} = 0,34\%$$

Задача 2.

Для определения количества кальция в $CaCO_3$.мы его растворили в HCl и довели 500 мл водой.Этот раствор разделили по 50 мл на 6 аликводныхчастей.Это значит что в 50 мл раствора существует 400 мг кальция и получили результат : 398, 396, 398, 392, 393, 401 (мг). По полученным данным надо определить следующие: а) среднее значение; б)разница между самым большим и маленькими значениями; в) определить абсолютное и относительное ошибки образца кальция; г) абсолютное отсронеие; д) абсолютное и относительное отсронеие аликводной части кальция данного образца.

Дано:

$V_0 = 500 \text{ мл}; V_1 = 50 \text{ мл}; n = 6; q_0 = 400 \text{ мгСа}; q_1 = 398; q_2 = 396; q_3 = 398;$

$q_4 = 392; q_5 = 393; q_6 = 401 \text{ мгСа}$

Найти: $\bar{q}, w, d_q, E_{q_i}, d_1, E_1, d^*, E^* = ?$

Решение: а) Рассчитаем среднее значение следующей формулой:

$$\bar{q} = \frac{q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6}{n} = \frac{398 + 396 + 398 + 392 + 393 + 401}{6} \approx 396 \text{ мгСа}$$

б) разницу между значениями рассчитаем:

$$w = q_6 - q_4 = 401 - 392 = 9 \text{ мгСа}$$

в) определим абсолютное и относительное ошибки образца кальция следующими формулами:

$$\bar{d} = \frac{\sum(q_i - \bar{q}_6)}{n}$$

$$E_{q_i} = \frac{\bar{d} \cdot 100}{q}$$

$$\bar{d} = \frac{2 + 0 + 2 + 4 + 3 + 5}{6} = 2,7 \text{ мгСа};$$

$$E_{q_i} = \frac{2,7 \cdot 100}{396} = 0,7\%$$

г) абсолютное отклонение кальция определим:

$$\bar{d} = 396 - 398 = -2 \text{ мгСа}; E_1 = \frac{-2 \cdot 100}{396} = -0,5\%$$

д) абсолютное и относительное отклонение аликвотной части кальция данного образца определим следующими формулами:

$$d^* = \bar{q} - q_0;$$

$$E^* = \frac{d^* \cdot 100}{q_0};$$

$$d^* = 396 - 400 = -4 \text{ мгСа};$$

$$E^* = \frac{-4 \cdot 100}{400} = -1\%$$

Задача 3.

При определении серы в составе керосина получили следующие результаты: 0,724; 0,693; 0,755% S. Если возможность доверия равно 95%, то определите и рассчитайте границу доверия.

Дано:

$$m_1 = 0,724\%; m_2 = 0,693\%; m_3 = 0,755\%; \alpha = 95\%$$

$$n = 3; (t = 4,303) \text{ Студент коэффициент}$$

Найти: $\Delta = ?$

Решение: Граница доверия определяется следующей формулой $\Delta = \bar{m} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$

Сначала определим серу в грязном керосине и определим границу доверия. Среднее значение серы ($\bar{m}$) и стандартное отклонение (S) определим следующими формулами: $\bar{m} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{n}$ и $S = \sqrt{\frac{\sum (m_i - \bar{m})^2}{n-1}}$. Все значения вводим в таблицу.

Таблица 1.

№	Число анализов	S , %	$\bar{m}$, % S (серы)	$ m_i - \bar{m} $	$ m_i - \bar{m} ^2$
1		0,724	-	0	0
2		0,693	0,724	0,031	0,000961
3		0,755	-	0,031	0,000961

$$\sum |m_i - \bar{m}|^2 = 0,001922$$

$$\Delta = 0,724 \pm \frac{4,303 \cdot 0,031}{\sqrt{3}} = 0,724 \pm \frac{0,1334}{1,7321} = 0,724 \pm 0,077$$

ёки

$$0,65 < 0,72 < 0,80$$

Задача 4.

Студент титровал один образец и получил значения количество кальция комплексометрическим методом (мг, Са) : 121,5; 122,0; 121,0. Значения количество кальция в этом образце равно 124,0 мг. По полученным результатам надо определить не допустил ли студент систематической ошибки.

Дано:

$$m_1 = 121,5 \text{ мг Са}; m_2 = 122,0 \text{ мг Са}; m_3 = 121,0 \text{ мг Са}; m_0 = 124,0 \text{ мг Са}; n = 3$$

$$(\alpha = 0,95 \text{ да } t = 4,303 \text{ за})$$

Найти: $P_c = ?$

Решение: Сначала находим среднее арифметическое значение анализа по формуле:

$$\bar{X} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{n} = \frac{\sum X_i}{n}$$

$$\bar{X} = \frac{121,5 + 122,0 + 121,0}{3} = 121,5 \text{ мг Са}$$

Отклонение от среднего арифметического значения находим по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

Ставим значения и решаем уравнение:

m_i	$m_i - \bar{X}$	$(m_i - \bar{X})^2$

121,5	0	0
122,0	0,5	0,25
121,0	-0,5	0,25

$$\sum (m_i - \bar{X})^2 = 0,5$$

$$S = \sqrt{\frac{0,5}{2}} = 0,5 \text{ мгСа}$$

S – случайная ошибка метода.

$$\Delta \bar{X} = \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{4,303 \cdot 0,5}{\sqrt{3}} = 1,24$$

Для среднего значения ($\bar{X}$) дано следующая формула:

$$(\bar{X}) \pm \Delta \bar{X} = 121,5 \pm 1,24 \text{ мгСа}$$

Получили, $121,5 + 1,24 \neq 124,0$ ва $121,5 - 1,24 \neq 124,0$. Значит ,делаем вывод, студент допускает систематические ошибки.

Практическая работа №1

Задачи по чувствительности и избирательности аналитических реакций.

Продолжительность занятия : 2 часа.

Чувствительность реакции определяется наименьшими количествами искомого вещества, которое может быть обнаружено данным реактивом в капле раствора. (0,01-0.03). Чувствительность реакции выражают рядом взаимосвязанных величин: открываемым минимумом, предельной концентрацией, предельным разбавлением.

Открываемым минимумом называют наименьшее количество вещества, содержащееся в исследуемом растворе и открываемое данным реактивом при определенных условиях. Величина открываемого минимума обычно очень мала. Она составляет 0,000001г или 1мкг.

Минимальная концентрация показывает, при какой наименьшей концентрации раствора данная реакция позволяет ещё однозначно открывать обнаружимое вещество в небольшой порции (обычно в одной капле) анализируемого раствора.

Предельное разбавление выражается предельным числом миллилитров водного раствора, содержащего 1 г обнаруживаемого вещества, еще открываемого при помощи данной реакции. Предельное разбавление есть величина, обратная предельной концентрации. Аналитическая реакция тем чувствительней, чем меньше открываемый минимум. чем меньше минимальная(предельная)концентрация анализируемого раствора, чем больше предельное разбавление.

Поскольку многие вещества существуют при обычных температурах лишь в твердом состоянии, вычисление значений и для них по уравнению невозможно. Поэтому для растворенных веществ следует искать другие

методы нормирования активности . Для этого используют свойства предельно разбавленного раствора относительно второго компонента, а именно— применимость закона Генри(коэффициент Генри —постоянная величина), и постулируют .

Чувствительность ,избирательность,селективность аналитических реакций.

$$m = C_{\text{мин}} \cdot V_{\text{мин}} \cdot 10^6, \text{мкг}$$

ёки

$$m = \frac{V_{\text{мин}} \cdot 10^6}{V_{\text{суюл.}}}, \text{мкг}$$

$$C_{\text{мин}} = 1 : \frac{V_{\text{мин}} \cdot 10^6}{m} = \frac{m}{V_{\text{мин}} \cdot 10^6} = \frac{1}{V_{\text{суюл.}}}, \text{г / мл}$$

$$V_{\text{мин}} = \frac{m \cdot V_{\text{суюл.}}}{10^6}, \text{мл}$$

$$V_{\text{суюл.}} = \frac{V_{\text{мин}} \cdot 10^6}{m}, \text{мл}$$

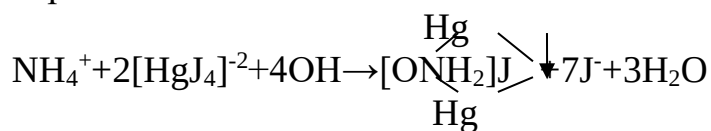
Задача1.

Открываемый минимум катиона аммония с реактивом Несслера равно 0,25 мкг,а минимальный объём равно 5 мл.рассчитайте предельное разбавление для этой реакции.

Дано: $m=0,25 \cdot 10^{-6}$ г, $V_{\text{мин}}=5$ мл.

Найти: $V_{\text{разб.}}=?$

Решение:Напишем уравнение реакции катиона аммония с реактивом Несслера.



Предельное разбавление определяется следующей формулой:

$$V_p = \frac{V_{\text{мин.}} \cdot 10^6}{m}, \text{мл / г}$$

Значение вставляем в формулу.

$$V_p = \frac{5 \cdot 10^6}{0,25} = 20\,000\,000 = 2 \cdot 10^7 \text{мл / г}$$

Значить, 1 г открываемый минимум катиона аммония равно $2 \cdot 10^7$ мл или 20 000 л водный раствор 0,028 молярному. раствору Несслера.

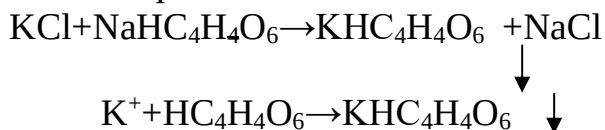
Задача 2.

Предельное разбавление катиона калия с натриевой соли винной кислотой равно 1000 мл/г. Рассчитать нормальную концентрацию раствора KCl..

Дано: $V_{\text{разб}}=1000$ мл/г.

Найти: $C_{\text{KCl}}=?$

Решение: Сначала напишем реакцию:



Потом определим минимальную концентрацию KCl:

$$C_{\text{KCl}} = \frac{1}{V_{\text{суюл}}} = \frac{1}{1000} \text{ г/мл.}$$

Значит в 1 л раствора имеется 1 г иона K^+ . Для определения концентрации KCl составим пропорцию:

Если 1 н KCl имеется 39 г—ион/л K^+ , то
X н KCl растворе 1 г—ион/л K^+ .

$$X = \frac{1 \cdot 1}{39} = 0,0255 \approx 0,026 \text{ н KCl}$$

Задача 3.

Открываемый минимум иона свинца (Pb^{+2}) с дитизоном равен 0,04 мкг. Предельное разбавление равно 250 000 мл/г. Рассчитайте минимальный объем раствора.

Дано: $m=0,04$ мкг, $V_{\text{разб.}}=250\,000$ мл/г.

Найти: $V_{\text{мин}}=?$

Решение: Минимальный объем раствора рассчитывается следующей формулой:

$$V_{\text{мин}} = \frac{m \cdot V_{\text{суюл.}}}{10^6}, \text{ мл}$$

Открываемый минимум иона и предельное разбавление находим следующей формулой:

$$V_{\text{мин}} = \frac{0,04 \cdot 250000}{10^6} = 0,01 \text{ мл}$$

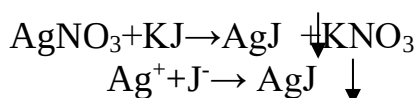
Задача 4.

Для определения иона серебра нужно 1,57 г соли AgNO_3 и разбавлять до 1 литра. Для определения иона серебра с помощью KJ надо приготовленный раствор и его разбавлять 75 раза. Ионы серебра определили в 0,01 мл объеме раствора. Определите предельную концентрацию и открываемый минимум этого раствора.

Дано: $q=1,57$ г AgNO_3 . $V=1000$ мл=1л, $V_{\text{мин.}}=0,01$ мл, $n_{\text{разб.}}=75$ марта.

Найти: $C_{\text{мин.}}=?m=?$

Решение:



Предельное разбавление раствора определим следующей формулой:

$$V_{\text{разб.}} = 1000 \cdot 75 = 75\,000 \text{ мл}$$

Рассчитаем граммовое количество ионов серебра в растворе с помощью пропорции:

$$\begin{array}{l} 169,87 \text{ г AgNO}_3 \text{ — } 107,87 \text{ г Ag}^+ \\ 1,57 \text{ г — } X \text{ г Ag}^+ \end{array}$$

$$X = \frac{1,57 \cdot 107,87}{169,87} = 1,2 \text{ г Ag}^+$$

Минимальная концентрация раствора определим следующей формулой:

$$C_{\text{мин}} = \frac{1}{V_{\text{суд.}}} = \frac{1}{75000}; \text{ г/мл}$$

Открываемый минимум раствора определим следующей формулой:
:

$$m = C_{\text{мин}} \cdot V_{\text{мин}} \cdot 10^6; \quad m = \frac{1 \cdot 0,01 \cdot 10^6}{75000} = 0,13 \text{ мкг}$$

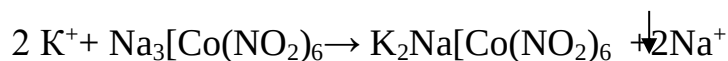
Задача 5.

Ион K^+ отрывают с помощью $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Из раствора гексакобальтонитрита натрия и из этого раствора берем 2 мг. Если открываемый минимум иона K^+ равно 4 мкг, то определите процентную концентрацию раствора K^+ .

Дано: $g=2 \text{ мг}$, $m=4 \text{ мкг}=0,004 \text{ мг K}^+$ ионы

Найти: $\% \text{ K}^+=?$

Решение: Напишем реакцию для K^+ с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



Составим пропорцию

$$\begin{array}{l} 2 \text{ мг в растворе K}^+ \text{ — } 100 \% \text{ равно,} \\ 4 \text{ мкг}=0,004 \text{ мг K}^+ \text{ ион — } X \% . \end{array}$$

$$X = \frac{0,004 \cdot 100}{2} = 0,2 \% \text{ K}^+$$

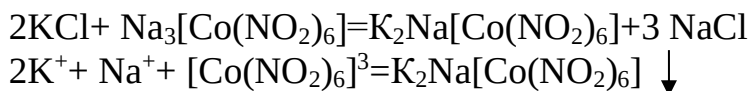
Задача 6.

Ион калия определили с реактивом $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ Предельное разбавление равно 50000 мл/г. Определите молярную концентрацию KCl.

Дано: $V_{\text{суюл.}} = 50\,000$ мл/г.

Найти: $M_{\text{KCl}} = ?$

Решение: Напишем уравнение реакции.



Минимальную концентрацию иона K^+ определим следующей формулой.:

$$C_{\text{мин}} = \frac{1}{V_{\text{суюл}}} = \frac{1}{50000} \text{ г/мл}$$

Для определения молярной концентрации KCl составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ г KCl} \text{—} 50000 \text{ мл раствора} \\ x \text{ KCl} \text{—} 1000 \text{ мл} \end{array}$$

$$X = \frac{1 \cdot 1000}{50000} = 0,02 \text{ г-ион K}^+.$$

Значит, 0,02 г-ион K^+ —1000 мл растворе X моль/л

39 г-ион K^+ —1000 мл раствора 1 моль/л

$$X = \frac{1 \cdot 0,02}{39} = 0,0005$$

моль/л K^+ или молярная концентрация раствора KCl равно 0,0005 м.

$$m_2 = \frac{V_{\text{мин}} \cdot 10^6}{V_{\text{суюл}}} = \frac{0,05 \cdot 10^6}{2500000} = 0,02 \text{ мг}$$

Практическая работа №2

Закон действия масс.

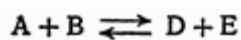
Продолжительность занятия : 2 часа.

Скорость химической реакции зависит от различных факторов (природы реагирующих веществ, температуры, давления, катализаторов и т. п.). Впервые на зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ указал Н. Н. Бекетов. Эта закономерность, получившая впоследствии название закона действия масс, была сформулирована норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге (1867) следующим образом: скорость химической реакции прямо пропорциональна действующим массам, т. е. концентрациям реагирующих веществ. Скорость реакции не остается постоянной, а изменяется во времени по мере взаимодействия исходных веществ. Истинную

скорость реакции в данный момент рассматривают как производную от концентрации по времени:

$$v = \frac{dC}{dt}$$

Химическое равновесие. Для обратимой реакции



скорость прямой реакции взаимодействия вещества А с веществом В при постоянной температуре прямо пропорциональна концентрациям этих веществ

$$v_1 = K_1 [A] [B]$$

где — K_1 -коэффициент пропорциональности (константа скорости), зависящий от природы реагирующих веществ, температуры и давления;

Для обратного процесса скорость взаимодействия вещества D с веществом E равна:

$$v_2 = K_2 [D] [E]$$

где K_2 — коэффициент пропорциональности (константа скорости) для данного процесса.

По мере взаимодействия исходных веществ А и В их начальные концентрации уменьшаются; следовательно, постепенно уменьшается начальная скорость прямой реакции. По мере накопления продуктов реакции D и E концентрации их увеличиваются; следовательно, скорость обратной реакции постепенно увеличивается. Наконец, наступает такой момент, когда скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции.

При установившемся равенстве скоростей прямой и обратной реакций наступает химическое равновесие. Состояние химического равновесия характеризуется тем, что концентрация исходных и конечных продуктов реакции при данных температуре и давлении остается постоянной. Иными словами, при установлении равновесия в единицу времени образуется такое количество веществ D и E, какое в это же время распадается с образованием веществ А и В.

Таким образом, химическое равновесие является динамическим (подвижным): в момент равновесия химическое взаимодействие не прекращается, а продолжает идти с одинаковой скоростью в обоих направлениях — слева направо и справа налево.

Константа равновесия реакции. В момент химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, поэтому

$$K_1 [A] [B] = K_2 [D] [E]$$

откуда

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[D][E]}{[A][B]} = K$$

Таким образом, отношение произведения концентраций конечных продуктов реакции к произведению концентраций исходных продуктов реакции достигает определенной величины, когда устанавливается химическое равновесие. Эту величину, постоянную для данной реакции при данной температуре, называют константой равновесия реакции (K).

Константа равновесия реакции представляет собой отношение констант скоростей прямой и обратной реакций

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

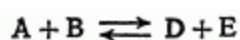
и меняется с изменением температуры и давления.

Константа равновесия реакции K определяет относительные количества компонентов, составляющих равновесную систему. Она показывает, что на состояние равновесия влияет каждое из участвующих в реакции веществ. Если изменить концентрацию одного из них, то равновесие нарушится. Чтобы величина K оставалась постоянной, должна измениться концентрация и другого компонента данной равновесной системы.

Всякое нарушение равновесия, при неизменных температуре и давлении, путем увеличения или уменьшения концентрации одного или нескольких реагирующих веществ немедленно приводит к новому состоянию равновесия.

Пользуясь константами равновесия реакций, можно теоретически предсказывать и математически рассчитывать направление разнообразных химических реакций, стремящихся к определенному состоянию химического равновесия.

Например, если константа равновесия реакции, выражаемой уравнением



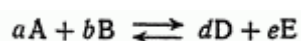
равна , т. е. согласно закону действия масс

$$\frac{[D][E]}{[A][B]} = 10^{-6}$$

то это означает, что произведение равновесных концентраций продуктов реакции в 1000000 раз меньше произведения концентраций исходных продуктов реакции.

Следовательно, равновесие сдвинуто в левую сторону, т. е. указанная выше реакция протекает справа налево. Если K равно , то это означает, что произведение концентраций конечных продуктов реакции в 1000000 раз больше произведения концентраций исходных продуктов реакции. Следовательно, равновесие в этом случае будет сдвинуто в правую сторону, т. е. указанная выше реакция протекает слева направо.

Для реакции:



уравнение, выражающее константу равновесия, представляют следующим образом:

$$\frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} = K$$

т. е. коэффициенты молекулярных соотношений стехиометрического уравнения становятся показателями степени величин концентраций.

В общем виде закон действия масс в применении к обратимым реакциям можно сформулировать следующим образом.

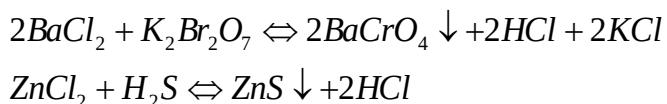
При

установившемся химическом равновесии в обратимой реакции отношение произведения равновесных концентраций конечных продуктов этой реакции к произведению равновесных концентраций исходных продуктов реакции есть величина постоянная. Если коэффициенты a , b , d , e не равны единице, то численные значения концентраций должны быть возведены в соответствующие степени.

Если скорость прямой и обратной реакции равняются то получим:

$$\begin{aligned} v_1 &= v_2 \\ K_1[A]^a \cdot [B]^b &= K_2[C]^c \cdot [D]^d \\ \frac{K_1}{K_2} &= \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K. \quad (1) \end{aligned}$$

Например:



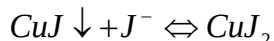
Энергия активации. Реакция протекает за счет активных молекул, обладающих избыточной энергией, что проявляется в повышенной скорости их движения, усиленных колебаниях атомов в молекуле или в повышенных электронных уровнях энергии (возбужденное состояние). Переход исходной молекулы в активную называют активацией. Энергия, необходимая для активации, называется энергией активации. Она равна разности между средней энергией активизированных частиц и средней энергией исходных молекул при температуре реакции. Скорость химической реакции возрастает с увеличением температуры, это объясняется тем, что число активных молекул с повышением температуры увеличивается. Для сильных электролитов берется активность растворов. Термодинамическое обозначение даётся следующей формулой:

$$K = \frac{a_D^d \cdot a_C^c}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{C_D^d \cdot f_D^d \cdot C_C^c \cdot f_C^c}{C_A^a \cdot f_A^a \cdot C_B^b \cdot f_B^b}$$

Типовые задачи для Закона действия масс.

Задача 1

Рассчитайте концентрацию равновесия для реакции:

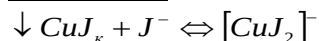


Константа равновесия данной реакции равно $8 \cdot 10^{-4}$. Концентрация раствора равно 0,01 моль В присутствии KJ рассчитайте насыщенную равновесную концентрацию $[CuJ_2^-]$

Дано: $K_{\text{муг}} = 8 \cdot 10^{-4}$; $C_{KJ} = 0,01 \text{ м} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}$

Найти: $[CuJ_2^-] = ?$

Решение: Напишем уравнение реакции:



Константа равновесия уравнения:

$$K_{\text{муг}} = \frac{[CuJ_2^-]}{[J^-]}; KJ \rightleftharpoons K^+ + J^-$$

Из диссоциации KJ видно, что $[K^+] = [J^-] = [CuJ_2^-]$;

или $[J^-] = 0,01 \text{ моль/л}$. Надо определить концентрацию $[CuJ_2^-]$

$$[CuJ_2^-] = K_{\text{муг}} \cdot [J^-] = 8 \cdot 10^{-4} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Задача 2

Дано реакция $2CH_3OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons (CH_3)_2SO_4 + 2H_2O$

Здесь концентрация метилового спирта равно 2 моль/л, а концентрация серной кислоты 1 моль/л. Начальная равновесная процентная концентрация диметилсульфата на сравнение метилового спирта 30%. Определите константу равновесия..

Дано:

$C_{CH_3OH} = 2 \text{ моль/л}$; $C_{H_2SO_4} = 1 \text{ моль/л}$; $[(CH_3)_2SO_4] = 30\%$; C_{CH_3OH}

Найти: $K = ?$

Решение: Напишем уравнение реакции и формулу для константу равновесия $2CH_3OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons (CH_3)_2SO_4 + 2H_2O$

$$K = \frac{[(CH_3)_2SO_4] \cdot [H_2O]^2}{[CH_3OH]^2 \cdot [H_2SO_4]}$$

Составим пропорцию для равновесного состояния диметилсульфата и определим концентрацию:

$$2C_{CH_3OH} \text{ — } 100\%$$

$$X_{[(CH_3)_2SO_4]} \text{ — } 30\%$$

$$X_{[(CH_3)_2SO_4]} = \frac{2 \cdot 30}{100} = 0,6 \text{ моль/л}$$

Для метилового спирта, для серной кислоты, для воды равновесная концентрация пишется:

$$[CH_3OH] = C_{CH_3OH} - 2[(CH_3)_2SO_4] = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль / л}$$

$$[H_2SO_4] = C_{H_2SO_4} - [(CH_3)_2SO_4] = 1 - 0,6 = 0,4 \text{ моль / л}$$

$$[H_2O] = 2[(CH_3)_2SO_4] = 2 \cdot 0,6 = 1,2 \text{ моль / л}$$

Ставим значения и рассчитаем константу равновесия:

$$K = \frac{0,6 \cdot (1,2)^2}{(0,8)^2 \cdot 0,4} = \frac{0,864}{0,256} = 3,375$$

Задача 3. Концентрация раствора $FeCl_3$ от 0,1 - 0,3 моль/л г, а концентрация раствора KCl от 0,4 - 1,2 моль/л . В какую сторону будет двигаться константа равновесия?



Дано: $C_1=0,1$ моль/л $FeCl_3$; $C_2=0,3$ моль/л $FeCl_3$; $C_3=0,4$ моль/л KCl ; $C_4=1,2$ моль/л KCl .

Найти:

В какую сторону будет двигаться константа равновесия?

Решение: Рассчитаем на сколько концентрация $FeCl_3$ в 1 л повышается:

$$C_2 - C_1 = \Delta C_{FeCl_3} = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ моль/л}$$

Потом определим на сколько концентрация KCl в 1 л раствора повышается.

$$C_4 - C_3 = \Delta C_{KCl} = 1,2 - 0,4 = 0,8 \text{ моль/л } KCl$$

По уравнению реакции в 1 л раствора находится 1 моль/л $FeCl_3$ и 3 моль/л $KCNS$. Если 3 моль/л KCl образуется полностью в 1 л раствора то мы можем делать вывод в 0,2 моль/л растворе $FeCl_3$ находится $3 \cdot 0,2 = 0,6$ моль/л KCl . По задаче видно что, концентрация в 1 л раствора KCl равно 0,6 моль/л или $\Delta C_{KCl} = 0,8 \text{ моль / л}$

По принципу Ле-Шателье концентрация KCl нинг колеблится до (C_{KCl}) 0,6-0,8 моль/л и после обратно.

Задача 4

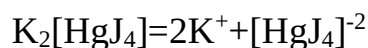
Если 0,1 м $K_2[HgJ_4]$ растворе константа устойчивости равна $5 \cdot 10^{-31}$. Рассчитайте константу устойчивости для ионов $[Hg^{+2}]$, $[J^+]$ и $[K^+]$.

Дано: $C=0,1$ м $K_2[HgJ_4]$; $K_{уст} = 5 \cdot 10^{-31}$ $K_2[HgJ_4]$.

Найти: $[Hg^{+2}] = ?$ $[J^+] = ?$ $[K^+] = ?$

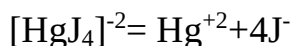
Решение: Напишем этапы уравнения диссоциации $K_2[HgJ_4]$:

Первый этап:



В этом этапе комплекс считается сильным электролитом и концентрация $[\text{HgJ}_4]^-$ равно 0,1 моль/л. Концентрация $[\text{K}^+]$ и $[\text{HgJ}_4]^{-2}$ в два раза больше, или $[\text{K}^+] = 0,2$ моль/л.

Второй этап:



В этом этапе комплекс $[\text{HgJ}_4]^{-2}$ считается слабым электролитом и константа устойчивости этих комплексов подчиняется Закону действия масс.:

$$K_{\text{бекар}} = \frac{[\text{Hg}^{+2}] \cdot [\text{J}^-]^4}{[\text{HgJ}_4^{-2}]}$$

Если концентрацию ионов $[\text{Hg}^{+2}]$ берем X , тогда $[\text{J}^-] = 4x$. Ставим значения и рассчитаем константу устойчивости для $[\text{HgJ}_4^{-2}]$:

$$5 \cdot 10^{-31} = \frac{x(4x)^4}{0,1}; \quad 5 \cdot 10^{-31} = \frac{256x^5}{0,1}; \quad X = \sqrt[5]{\frac{5 \cdot 10^{-12}}{256}} \approx 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л}$$

$$[\text{J}^-] = 1,8 \cdot 10^{-7} \cdot 4 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л } [\text{J}^-]$$

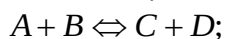
Задача 5

Для обратной реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$, константа устойчивости равно 1. Если начальная концентрация вещества А равняется 2 моль/л, то начальная концентрация вещества В равно 2, 10 и 20 моль/л. Рассчитайте сколько процентов вещества А вошло в реакцию?

Дано: $K=1$; $C_A=2$ моль/л; $C_B^1=2$ моль/л; $C_B^2=10$ моль/л; $C_B^3=20$ моль/л

Найти: Сколько процентов вещества $[A]$ вошло в реакцию?

Решение: Напишем уравнение реакции и уравнение для константы устойчивости:



$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Для первого положения определим концентрации равновесных:

Если $[C]=[D]=X$, то тогда $[A]=2-X$; $[B]=2-X$;

Значения ставим на уравнение:

$$1) \quad 1 = \frac{X^2}{(2-x)^2}; \quad (2-X)^2 = X^2$$

$$X^2 = 4 - 4X + X^2; \quad 4X = 4; \quad X = 1 \text{ моль / л}$$

По уравнению видно, концентрации веществ равны друг другу. $[C]=[D]=[A]=[B]=1$ моль/л. Составим пропорцию для определения процентной концентрации:

Начальная концентрация вещества А 2 моль/л — 100% бѳлса

Концентрация А вещества после реакции 1 моль/л — X %

$$X = \frac{1 \cdot 100}{2} = 50\% [A]$$

Для второго положения $1 = \frac{X^2}{(2-X)(10-X)}$; $20 - 12X + X^2 = X^2$

$$12X = 20; X = \frac{20}{12} = 1,67 \text{ моль / л}$$

$$[C] = [D] = [A] = [B] = 1,67 \text{ моль / л}$$

$$[A] = \frac{1,67 \cdot 100}{2} = 83,5\%$$

$$1 = \frac{X^2}{(2-X)(20-X)}$$
; $40 - 22X + X^2 = X^2$

Для третьего положения $22X = 40; X = \frac{40}{22} = 1,82 \text{ моль / л}$

$$[C] = [D] = [A] = [B] = 1,82 \text{ моль / л}$$

$$[A] = \frac{1,82 \cdot 100}{2} = 91\%$$

Задача 6. В реакции $A + B \rightleftharpoons D + E$ исходные концентрации вещества А и В соответственно равны 0,5 и 0,3 моль/л. Сколько процентов вещества А останется неиспользованным, если константа равновесия этой реакции 1,2?

Дано: $K=1,2$; $C_A=0,5$ моль/л; $C_B=0,3$ моль/л

Найти: % А_{ост} = ?

Решение: Из уравнения реакции $A + B \rightleftharpoons D + E$ видно, что равновесные концентрации вещества D и E соответственно равны [D] и [E] и мы их обозначим X. [D] = [E] = X. Тогда равновесные концентрации веществ А и В равны:

$$[A] = C_A - X; [B] = C_B - X:$$

Напишем константу равновесия данного процесса в общем виде:

$$K = \frac{[D] \cdot [E]}{[A] \cdot [B]}$$

$$K = \frac{X^2}{(C_A - X) \cdot (C_B - X)}$$
; $X^2 - 4,8X + 0,9 = 0$

$$X = \frac{4,8 \pm \sqrt{(4,8)^2 - 4 \cdot 0,9}}{2} = \frac{4,8 \pm \sqrt{19,44}}{2} = \frac{4,8 \pm 4,4}{2}$$

Отсюда, $X_1 = 0,2$ моль/л; $X_2 = \frac{9,2}{2} = 4,6 \text{ моль / л}$

Поскольку полученное значение $X_2 > C_A$.то оно является неправдоподобным. Дальнейший расчет производим по $X_1(0,2 \text{ моль/л})$. Количество неиспользованного вещества А напишем,

$$[A] = C_A - X = 0,5 - 0,2 = 0,3 \text{ моль/л},$$

Что от исходного количества составляет 60 А модданинг реакцияга киришмай қолган қисмини фойизларда ҳисоблаш учун пропорция тузамиз:

$$0,5 \text{ моль/л} \text{ — } 100\%$$

$$0,3 \text{ — } X\%$$

Глава II

Практическая работа № 3

Теория электролитической диссоциации. Активность, коэффициенты активности, константа равновесия.

Теория электролитической диссоциации имеет чрезвычайно важное значение в аналитической химии. При анализе неорганических веществ в большинстве случаев имеют дело с водными растворами солей, кислот и оснований. В свою очередь эти вещества являются электролитами, т.е. в водных растворах они диссоциированы на ионы.

Реакции в водных растворах представляют собой реакции ионов. Поэтому аналитику важно знать, в какой мере различные электролиты диссоциируют и какими особенностями они обладают.

Константа электролитической диссоциации, определяемая с помощью активностью, называется термодинамической константой диссоциации.

Например, $a_{CH_3COOH} = a_{H^+} + a_{CH_3COO^-}$, $K_{CH_3COOH(a)} = \frac{a_{H^+} + a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}}$

Здесь, a - активность ионов неионизированной молекулы, которую можно вычислить по формуле:

$$a = f \cdot C$$

здесь, f - коэффициент активности данных ионов, который зависит не только от концентрации всех посторонних, присутствующих в растворе.

Данная зависимость может быть представлена известным законом коэффициенты П.Дебая и Е. Гюккеля следующим образом:

Для разбавленных растворов:

$$-\lg f = 0,5Z^2\sqrt{\mu}$$

Для более концентрированных растворов:

$$-\lg f = 0,5Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Здесь, μ - ионная сила раствора.

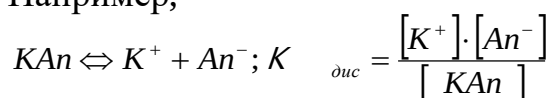
$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

Z - заряд иона; C_i - молярные концентрации растворов.

Являясь обратимым, процесс диссоциации характеризуется константой равновесия. Существует два способа выражения константы равновесия: точное (термодинамическое) и приближенное.

Например,



Здесь, $[KAn]$ - концентрация недиссоциированных молекул электролита;
 $[K^+], [An^-]$ - соответственно концентрация катиона и аниона.

Типовые задачи для активности, коэффициенты активности, константа равновесия.

Задача 1. При какой концентрации раствора CH_3COOH диссоциированы на 30 %?

Дано: $\alpha = 30\% = 0,30$

Найти $C_{CH_3COOH} = ?$

Решение: По данным таблицы находим значение ионизации CH_3COOH . Она равна $K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Как известно, закон разбавления Оствальда устанавливает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и его концентрации:

$$K = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}; \text{ отсюда } C = \frac{K(1 - \alpha)}{\alpha^2}$$

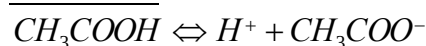
$$C = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} - 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,3}{(0,3)^2} = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

Задача 2. Концентрация ионов водорода в 0,1 м CH_3COOH равно $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислите константу и степень диссоциации CH_3COOH

Дано: $[H^+] = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C = 0,1$ моль/л

Найти: $\alpha_{CH_3COOH} = ?$, $K_{CH_3COOH} = ?$

Решение:



Константа диссоциации для уравнения:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Из уравнения видно,

$$[H^+] = [CH_3COO^-] \quad [CH_3COOH] = C_{ум} - C_{ионизация}$$

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+] [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,3 \cdot 10^{-3}}{0,1 - 1,3 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,69 \cdot 10^{-6}}{9,87 \cdot 10^{-2}} = 1,71 \cdot 10^{-5}$$

Степень электролитической диссоциации находим по формуле:

$$\alpha_{CH_3COOH} = \sqrt{\frac{K}{C}};$$

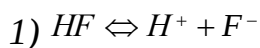
$$\alpha_{CH_3COOH} = \sqrt{\frac{1,71 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,013 = 1,3\%$$

Задача 3. С учетом коэффициентов активности рассчитать степень диссоциации и pH растворов: 1) 0,1 м HF; 2) 0,2 м CH_3COOH ; 3) 0,5 м HCOOH растворов.

Дано: $C_1 = 0,1$ м HF; $C_2 = 0,2$ м CH_3COOH ; 3) $C_3 = 0,5$ м HCOOH

Найти: $\alpha = ?$, pH = ?

Решение: Напишем уравнение диссоциации:



Из данного уравнения константа диссоциации:

$$K_{HF} = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]}$$

По справочным данным, находим константу ионизации HF :

$$K_{HF} = 6,8 \cdot 10^{-4}, \quad \mu = 0$$

Здесь (μ) константа ионизации.

Концентрацию ионов водорода $[H^+]$ находим из выпавшего уравнения

$$[H^+] = [F^-]:$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{HF} \cdot C_{HF}}; \quad [H^+] = \sqrt{6,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 8,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

Зная приближенную концентрацию ионов $[H^+]$, находим ионную силу раствора по формуле:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{H^+} Z_{H^+}^2 + C_{F^-} \cdot Z_{F^-}^2) = \frac{1}{2} (8,25 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2 + 8,25 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2) = 8,25 \cdot 10^{-3}$$

Уничтожаем константу ионизации HF при заданном значении ионной силы раствора по уравнению Дэвиса:

$$pK = pK_0 + \Delta Z^2 \cdot 0,5 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right); \quad \text{здесь } \Delta Z^2 = \sum n Z_n^2 + \sum m Z_{\text{ион}}^2$$

n, m-стехиометрические коэффициенты

Z-заряд иона.

$$\text{Отсюда, } \Delta Z^2 = Z_{H^+}^2 + Z_{F^-}^2 + Z_{HF}^2 = 1 + 1 - 0 = 2$$

Подставляем числовые значения в уравнение pK и решаем его:

$$pK_{HF} = 3,17 + 2 \cdot 0,5 \left(\frac{\sqrt{8,25 \cdot 10^{-3}}}{1 + \sqrt{8,25 \cdot 10^{-3}}} - 0,2 \cdot 8,25 \cdot 10^{-3} \right) = 3,09;$$

$$K_{HF} = 8,12 \cdot 10^{-4}$$

Используя полученное значение pK, рассчитываем более точно концентрацию ионов водорода:

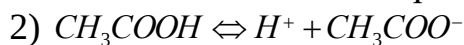
$$[H^+] = \sqrt{K_{HF} \cdot C_{HF}} = \sqrt{8,12 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

$$\text{Также, } pH = -\lg[H^+] = -\lg 9,0 \cdot 10^{-3} = 2,05$$

По закону Оствальда находим степень диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{8,12 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 9,01 \cdot 10^{-2} = 9,01\%$$

Поскольку ход рассуждения во всех последующих пунктах задачи аналогичен, будем проводить только математические расчеты.



$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]};$$

$$K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}; \quad \mu = 0$$

$$[H^+] = [CH_3COO^-]; \quad [CH_3COOH] \cong C$$

Находим приближенную концентрацию ионов $[H^+]$:

$$[H^+] = \sqrt{K_{CH_3COOH} \cdot C} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (1,87 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2 + 1,87 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2) = 1,87 \cdot 10^{-3}$$

Уничтожаем константу ионизации CH_3COOH по уравнению Дэвиса:

$$pK = pK_0 + \Delta Z^2 \cdot 0,5 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right);$$

$$\Delta Z^2 = \sum nZ^2_{\text{катион}} + \sum mZ^2_{\text{анион}} - Z^2_{CH_3COOH} = 1 + 1 - 0 = 2$$

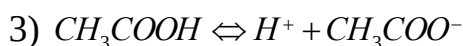
$$pK = 4,75 - 2 \cdot 0,5 \left(\frac{\sqrt{1,87 \cdot 10^{-3}}}{1 + \sqrt{1,87 \cdot 10^{-3}}} - 0,2 \cdot 1,87 \cdot 10^{-3} \right) = 7,75 - 0,041 = 4,709$$

$$K_{CH_3COOH} = 1,96 \cdot 10^{-5}$$

Тогда, концентрация ионов $[H^+]$:

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C} = \sqrt{1,96 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 1,98 \cdot 10^{-3} = 2,70$$



$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]};$$

$$K_{CH_3COOH} = 1,78 \cdot 10^{-5}; \quad \mu = 0$$

$$[H^+] = [CH_3COO^-]; \quad [CH_3COOH] = C$$

Находим приближенную концентрацию ионов $[H^+]$:

$$[H^+] = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = 9,434 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (9,434 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2 + 9,434 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2) = 9,434 \cdot 10^{-3}$$

Уничтожаем концентрацию ионизации CH_3COOH по уравнению Дэвиса:

$$pK = pK_0 + \Delta Z^2 \cdot 0,5 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right);$$

$$\Delta Z^2 = \sum nZ^2_{\text{катион}} + \sum mZ^2_{\text{анион}} - \sum mZ^2_{CH_3COOH} = 1 + 1 - 0 = 2$$

$$pK = 3,75 - 2 \cdot 0,5 \left(\frac{\sqrt{9,434 \cdot 10^{-3}}}{1 + \sqrt{9,434 \cdot 10^{-3}}} - 0,2 \cdot 9,434 \cdot 10^{-3} \right) = 3,6634$$

$$K = 2,17 \cdot 10^{-4}$$

тогда, концентрацию ионов $[H^+]$ равно:

$$[H^+] = \sqrt{2,17 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5} = 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 1,04 \cdot 10^{-2} = 1,98$$

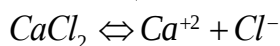
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{2,17 \cdot 10^{-4}}{0,5}} = 2,083 \cdot 10^{-2} = 2,08\%$$

Задача 4. Чему равна активность ионов Ca^{+2} и Cl^- 0,02 н растворе хлорида кальция?

Дано: $C=0,02 \text{ Н CaCl}_2$

Найти: $a_{\text{Ca}^{+2}} = ? \quad a_{\text{Cl}^-} = ?$

Решение: Напишем реакцию ионизации:



Переводим нормальную концентрацию раствора CaCl_2 в молярную концентрацию:

$$M = \frac{C \cdot \Xi}{\text{мольмассасы}} = \frac{0,02 \cdot \frac{\text{моль} \cdot \text{масса}}{2}}{2} = 0,01 \text{ м CaCl}_2$$

Следовательно, концентрация ионов кальция приблизительно равно $[\text{Ca}^{+2}] = 0,01 \text{ моль/л}$, а концентрация ионов хлорида $[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ моль/л}$. Зная концентрацию ионов $0,01 \text{ м CaCl}_2$, можно вычислить ионную силу раствора по уравнению:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{\text{Ca}^{+2}} Z_{\text{Ca}^{+2}}^2 + C_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03$$

По формуле Дебая-Гюккеля вычисляем коэффициент активности фойдаланиб, Ca^{+2} и Cl^- :

$$\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{\mu} = -0,5 \cdot 4 \sqrt{0,03} = -0,3464$$

$$f_{\text{Ca}^{+2}} = 0,4504 \approx 0,45$$

$$f_{\text{Cl}^-} = -0,5 \sqrt{0,03} = -0,0866$$

$$f_{\text{Cl}^-} = 0,819 \approx 0,82$$

Вычислим активность:

$$a_{\text{Ca}^{+2}} = f_{\text{Ca}^{+2}} \cdot C_{\text{Ca}^{+2}} = 0,45 \cdot 0,01 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

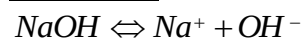
$$a_{\text{Cl}^-} = f_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{Cl}^-} = 0,82 \cdot 0,02 = 1,64 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Задача 6. В 10л воды растворено 8 гр натрий гидроксид. Вычислите активность гидроксид ионов в этом растворе.

Дано: $q_{\text{NaOH}} = 8 \text{ г}; V_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ л}$

Найти: $a_{\text{OH}^-} = ?$

Решение: Напишем ионную уравнение:



В начале определяем концентрацию раствора гидроксида натрия в молях на 1 л. В данном случае нормальная концентрация раствора будет численно равно молярной концентрации.

$$T = \frac{q}{V}, \quad C = \frac{T \cdot 1000}{\Xi}$$

$$C = \frac{8 \cdot 1000}{10000 \cdot 40} = 0,02 \text{ н} \approx 0,02 \text{ м}$$

Оттуда, $[OH^-] = 0,02$ моль/л.

Ионная сила раствора 0,02 м NaOH :

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{Na^{+2}} Z_{Na^{+2}}^2 + C_{OH^{-}} Z_{OH^{-}}^2) = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,02$$

Определим коэффициент активности ионов OH^- Дебай-Гюккель:

$$\lg f_{OH^{-}} = -0,5 Z^2 \sqrt{\mu} = -0,071$$

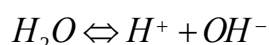
$$f_{OH^{-}} = 0,849 \approx 0,85$$

Соответственно, активность ионов OH^- .

$$a_{OH^{-}} = f_{OH^{-}} \cdot C = 0,85 \cdot 0,02 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л } OH^{-}$$

Глава V. Гидролиз и амфотерность. Гидролиз.

Гидролиз – обменная реакция взаимодействия растворенного вещества (например, соли) с водой. Гидролиз происходит в тех случаях, когда ионы соли способны образовывать с H^+ и OH^- ионами воды малодиссоциированные электролиты. Это-обратная реакциянейтрализации.различные химические соединения гидролизуются по разному.



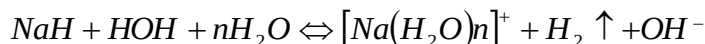
Р анализе гидролиз солей имеет теоритическое и практическое значение.Реакции гидролиза используются как характерные реакции открытия ряда катионов и анионов,а также как регуляторы рН и рОН растворов.

Гидролизу подвергается различные химические соединения,в их числе можно назвать соли, гидриды, нитриды.галогенгидриды и другие органические соединения.

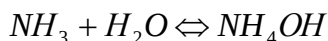
Вода содержит ионы H^+ и OH^- которые находятся в равновесии с диссоциированными молекулами воды.Равновесие может нарушаться за счет взаимодействия ионов воды с ионами растворенной соли или с ионами и молекулами других растворенных веществ.Различные химические соединения гидролизуются по-разному.Согласно протолитической теории,гидратированные катионы выпольняют функцию кислоты,а анионы кислот функций оснований,вода же относится к амфипротным веществам.

При растворении в воде солеобразные гидриды (NaH, KH, RbH, CsH, CaH₂, SrH₂,) подвергается гидролизу, сопровождающему выделением свободного водорода и образованием гидратированных ионов металла и ионов гидроксидов:

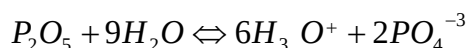
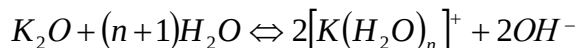
Например,



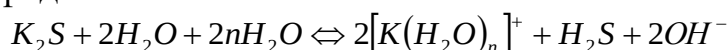
Можно привести другие примеры. так, гидрид азота при взаимодействии с водой образует:



Гидролиз оксидов:



Гидролиз сульфида калия :



и т.д.

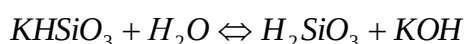
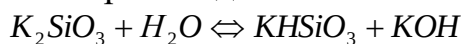
Гидролизе подвергаются три вида соли:

1. Соли образованные взаимодействием сильного основания и слабой кислоты. Например,

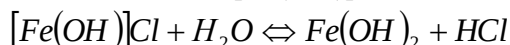
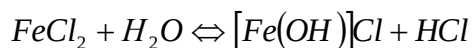


Такой гидролиз называют анионным а pH раствора щелочным.

В этом виде соли бывают многоосновные и гидролизуются по этапно. На первом этапе процесс гидролиза происходит сильно. Например:



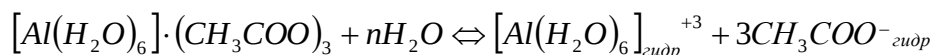
2. Соли образованные взаимодействием сильной кислоты и слабого основания. Например,



Такой гидролиз называют катионным а pH раствора кислым .

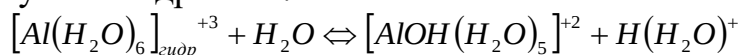
3. Соли образованные взаимодействием слабого основания и слабой кислоты. К такому гидролизу можно привести пример сульфаты, карбонаты, ацетаты, цианиды аммония, железа, алюминия и другие. При гидролизе образуется сначала гидроксоаквакомплекс, после гидратированные ионы.

Например,

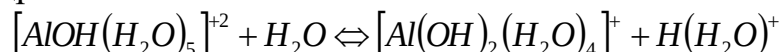


Процесс гидролиза идет в три ступени с обменным разложением воды как по катиону, так и по аниону.

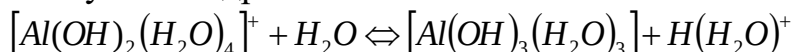
По катиону I ступень гидролиза:



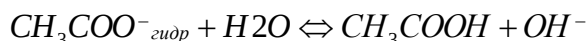
II ступень гидролиза:



III ступень гидролиза:



По аниону гидролиз:



pH раствора будет зависеть от силы кислоты и основания, образующийся в гидролизе. И в нашем примере получается слабокислый раствор, поскольку основание более слабое ($K=1,38 \cdot 10^{-9}$) чем кислота ($K=1,75 \cdot 10^{-5}$). Такой процесс называется гидролизом по катиону и аниону

Количественно гидролиз как обратимый процесс можно охарактеризовать двумя величинами: константой и степенью гидролиза.

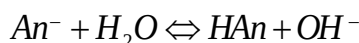
Константой гидролиза называется отношение произведения концентрации продуктов гидролиза к концентрации негидролизированных ионов соли.

Степень гидролиза выражает отношение концентрации гидролизованной части соли (моль/л) к ее общей концентрации в данном растворе:

$$K = \frac{C_{гидр}}{C_{ум}}$$

Запишем уравнения для вычисления константа гидролиза и степень гидролиза примерами. константа гидролиза ($K_{гидр}$), степень гидролиза (α) и pH раствора:

1. Соль, образованная взаимодействием одноосновной слабой кислоты одноокислотного сильного основания: (HAn)- слабая кислота. Гидролиз идет только по аниону:



Константа гидролиза имеет выражение:

$$K_{гидр} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}}$$

Примем концентрацию соли равной C (моль/л). Тогда если степень гидролиза невелика (менее 10%) то:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{C}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{CK_{HAn}}}$$

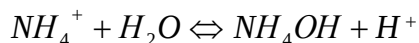
pH раствора:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{HAn} + \frac{1}{2} \lg C$$

Если степень гидролиза более 10%, то вычисленная α и pH данной соли необходимо вести по более точным формулам:

$$\alpha = \frac{-K_{H_2O}}{2CK_{HAn}} + \sqrt{\left(\frac{K_{H_2O}}{2CK_{HAn}}\right)^2 + \frac{K_{H_2O}}{CK_{HAn}}};$$
$$pH = pK_{H_2O} - pOH = pK_{H_2O} - p(C \cdot \alpha)$$

2) Соль, образованная взаимодействием одноосновной сильной кислоты и однокислотным слабым основанием. (например NH_4OH) Гидролиз соли идет только по катиону :



константа гидролиза имеет следующее выражение:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

Если степень гидролиза (менее 10%) то вычисления имеет вид:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{CK_{\text{NH}_4\text{OH}}}};$$

pH раствора вычисляют по формуле:

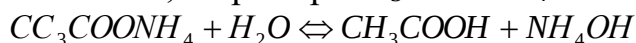
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} - \frac{1}{2} \lg C$$

Если степень гидролиза более 10% то (α) и pH определим по формуле:

$$\alpha = \frac{-K_{\text{H}_2\text{O}}}{2CK_{\text{NH}_4\text{OH}}} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{2CK_{\text{NH}_4\text{OH}}} \right)^2 + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{CK_{\text{NH}_4\text{OH}}}};$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p}(C \cdot \alpha)$$

3) Соль образованная взаимодействием слабого однокислотного основания и слабого одноосновной кислоты, например $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



Константу гидролиза можно записать так:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

Если степень гидролиза невелик ($\alpha < 1$), то

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{гидр}}},$$

Если $\alpha > 1$ то, $\alpha = \frac{\sqrt{K_{\text{гидр}}}}{1 + \sqrt{K_{\text{гидр}}}}$

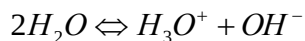
pH гидролизованной соли можно определить по формуле :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

Амфотерность.

Огромное значение для практики качественного анализа играет амфотерность, например в процессе обнаружения и отделения различных катионов. Известно, что гидроксиды типичных металлов проявляют основные свойства, а гидроксиды неметаллов и некоторых металлов в высших степенях окисления - кислотные свойства. Есть и такие гидроксиды которые обладают как кислотными, так, и основными свойствами. Это амфотерные гидроксиды.

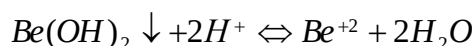
Проявления электролитами кислотных или основных свойств в зависимости от конкретно протекающей реакции называется амфотерностью. Типичный пример амфотерного соединения-вода, которая самоинициирует по схеме:



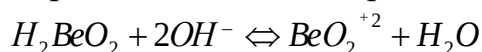
Типичные амфотерные электролиты проявляющие амфотерные свойства:

Be(OH)₂, Al(OH)₃, Cr(OH)₃, Zn(OH)₂, Ga(OH)₃, In(OH)₃, As(OH)₃, Sb(OH)₃, Pb(OH)₂, Sn(OH)₂ и другие. Например, гидрооксид бериллия:

Проявляя свои основные свойства, гидрооксид бериллия растворяется в кислотах:



Однако оно может растворяться и в щелочах, проявляя кислотные свойства:



Согласно приведенной схеме равновесия осадок-раствор, для гидрооксида бериллия и в равной мере для других амфотерных гидрооксидов можно записать две константы ионизации-по кислотному ($K_{\text{кислота}}$) и основному ($K_{\text{основание}}$). Так, для гидрооксида цинка константа ионизации $K_{Zn(OH)_2} = 1,5 \cdot 10^{-9}$ и, по кислотному $K_{H_2ZnO_2} = 7,1 \cdot 10^{-12}$. Это показывает у гидроокиси цинка более выраженные основные свойства, чем кислотные.

Практическая работа №4

Типовые задачи по гидролизу и амфотерности.

Задача 1 Вычислите константу и степень гидролиза 0,01 н раствора KCN.

Дано: C=0,01 н KCN

Найти: $K_{\text{гидр}} = ?$ $\alpha_{\text{гидр}} = ?$

Решение: Гидролиз KCN по аниону:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

Степень гидролиза вычисляем по формуле:

$$\alpha_{\text{гидр}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{C \cdot K_{HCN}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,01 \cdot 6,2 \cdot 10^{-10}}} = \sqrt{16,12 \cdot 10^{-4}} = 4,015 \cdot 10^{-2} = 0,0401 \approx 4,01\%$$

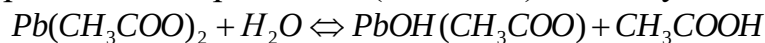
Задача 2. Вычислите константу и степень гидролиза раствора ацетата свинца

по I ступени константа ионизации $K_{[Pb(OH)]^+} = 3,8 \cdot 10^{-8}$

Дано: $K_{[Pb(OH)]^+} = 3,8 \cdot 10^{-8}$

Найти: $K_{\text{гидр}} = ?$ $\alpha_{\text{гидр}} = ?$

Решение: Гидролиз $Pb(CH_3COO)_2$ идет как по катиону так и по аниону. Запишем уравнение гидролиза $Pb(CH_3COO)_2$ по I ступени:



Константу гидролиза по I ступени рассчитываем по формуле:

$$K_{гидр} = \frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH} \cdot K_{[Pb(OH)]}}$$

По таблице данным получим $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$ $K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ тогда

$$K_{гидр} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 3,8 \cdot 10^{-8}} = 1,91 \cdot 10^{-2}$$

Степень гидролиза определяем по формуле:

$$\alpha_{гидр} = \sqrt{K_{гидр}} = \sqrt{1,91 \cdot 10^{-2}} = 0,138 \approx 13,8\%$$

Задача 3 Вычислите pH и pOH 0,05 м раствора хлорида аммония.

Дано: $C = 0,05$ NH_4Cl

Найти: pH = ? pOH = ?

Решение: Гидролиз NH_4Cl идет по катиону:



pH раствора данной соли на основании теории гидролиза NH_4Cl вычисляем по формуле:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{NH_4OH} - \frac{1}{2} \lg C_{NH_4Cl}$$

Подставляем числовые значения pK_{NH_4OH}

из табл. 6., а также значение концентрации и решаем данное уравнение:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \cdot 11,76 - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 7 - 2,38 + 1,15 = 5,77$$

тогда, pOH = 14 - pH = 14 - 5,77 = 8,23

Задача 4 К 30 мл воды прибавили 5 мл 3 м раствора KNO_2 . Вычислить pH и степень гидролиза соли.

Дано: $V = 30$ мл H_2O ; $V_1 = 30$ мл KNO_2 ; $C_1 = 3$ м KNO_2

Найти: pH = ?

Решение: Гидролиз соли KNO_2 идет по аниону:



Объём раствора KNO_2 $V_2 = V + V_1 = 30 + 5 = 35$ мл

Концентрацию раствора соли KNO_2 вычисляем по формуле:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{C_1}{C_2}$$

$$\text{Отсюда: } C_2 = \frac{V_1 C_1}{V_2} = \frac{5 \cdot 3}{35} = 0,43 \text{ м } KNO_2$$

Зная молярную концентрацию соли, находим степень гидролиза:

$$\alpha_{\text{гидр}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HNO_2} \cdot C_{KNO_2}}}$$

Подставляем цифровые значения указанных величин K_{H_2O} и K_{HNO_2} л -из таблицы 6- и 7- и решаем данное уравнение:

$$\alpha_{\text{гидр}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-4}}{6,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,4286}} = 6,135 \cdot 10^{-6}$$

или $6,135 \cdot 10^{-4} \%$

pH раствора 0,43 м KNO_2 можно вычислить по формуле:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} K_{HNO_2} + \frac{1}{2} \lg C_{KNO_2}$$

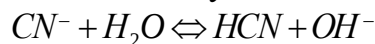
$$pH = 7 - \frac{(-3,21)}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,43 = 7 - (-1,605) + (-0,184) = 8,42$$

Задача 5 Сколько граммов KCN находится в 10 мл раствора при pH = 11,10 ?

Дано: $V_1 = 10$ мл KCN; pH=11,10

Найти: $q_{\text{KCN}} = ?$

Решение: Гидролиз KCN идет по аниону:



Известно, что pH таких солей равны:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{HCN} + \frac{1}{2} \lg C$$

Преобразуем данную формулу относительно C:

$$\frac{1}{2} \lg C = pH - \frac{1}{2} pK_{H_2O} - \frac{1}{2} pK_{HCN}$$

$$\lg C = 2(pH - \frac{1}{2} pK_{H_2O} - \frac{1}{2} pK_{HCN}) = 2(11,10 - 7 - \frac{1}{2} \cdot 9,19) = -0,99$$

$$C = 0,1026 \text{ м}$$

Количество цианида калия в граммах в 10 мл 0,1026 м раствора KCN определяем из пропорции:

$$1 \text{ м} \text{ — } 0,6512 \text{ г KCN } 10 \text{ мл}$$

$$0,1026 \text{ м} \text{ — } X \text{ г KCN } 10 \text{ мл}$$

$$X = \frac{0,1026 \cdot 0,6512}{1} = 6,68 \cdot 10^{-2} \text{ грамм}$$

Задача 6 Вычислите константу и степень диссоциации $HCOOH$, если 0,1 м $HCOONH_4$ имеет pH = 6,5.

Дано: $C = 0,01$ н KCN

Найти: $K_{HCOOH} = ?$ $\alpha_{HCOOH} = ?$

Решение: Гидролиз $HCOONH_4$ идет как катиону, так и по аниону:



pH растворов данных солей определяем по формуле :

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{HCOOH} - \frac{1}{2} pK_{NH_4OH}$$

Данное уравнение преобразуем относительно pK_{HCOOH} , подставив в него числовые значения указанных величин:

$$pK_{HCOOH} = 2(pH - \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{NH_4OH}) = 2(6,50 - 7 + 2,38) = 3,76$$

$$pK_{HCOOH} = -\lg K_{HCOOH};$$

$$K_{HCOOH} = 10^{-pK_{HCOOH}} = 10^{-3,76} = 1,74 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Из закона Оствальда следует: } \frac{1}{2} pK_{HCOOH} = pH - \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{NH_4OH}$$

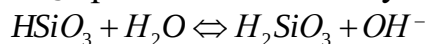
$$\alpha_{HCOOH} = \sqrt{\frac{K_{HCOOH}}{C_{HCOOH}}} = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ ёки } 4,17\%$$

Задача 7. Вычислите pH раствора натрий гидросиликата ($NaHSiO_3$) если первой ступени константа гидролиза равно $1 \cdot 10^{-10}$, а второй ступени равно $2 \cdot 10^{-12}$.

$$\text{Дано: } K^1_{H_2SiO_3} = 1 \cdot 10^{-10}, K^2_{H_2SiO_3} = 2 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{Найти: } pH = ?$$

Решение: Гидролиз $NaHSiO_3$ протекает по аниону:



pH в растворах гидросолей вычисляем по формуле:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_1 - \frac{1}{2} \lg K_2$$

Подставляем значение констант ионизации K_1 и K_2 для силийной кислоты в уравнение и определим pH:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg 1 \cdot 10^{-10} - \frac{1}{2} \lg 2 \cdot 10^{-12} = 5 + 5,8495 = 10,8495 \approx 10,85$$

Задача 8. Вычислите степень гидролиза $NaHSO_3$ 1M растворе, зная, что константа ионизации, H_2SO_3 ($K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$) м.

$$\text{Дано: } K^1_{H_2SO_3} = 1,7 \cdot 10^{-2}; K^2_{HSO_3^-} = 6,2 \cdot 10^{-8}; C = 1M_{NaHSO_3}$$

$$\text{Найти: } \alpha = ?$$

Решение: Степень гидролиза $NaHSO_3$ вычислим по формуле:

$$\alpha = 2 \cdot \sqrt{\frac{K_{HSO_3^-}}{K_{H_2SO_3}}} \cdot 100\%$$

Подставив в формулу цифровые значения указанных величин K_1 и K_2 гидролиз даражасини ҳисоблаймиз:

$$\alpha = 2 \cdot \sqrt{\frac{1,7 \cdot 10^{-2}}{6,2 \cdot 10^{-8}}} \cdot 100 = 2 \cdot \sqrt{3,65 \cdot 10^{-6}} \cdot 100 = 0,38\%$$

Глава VI

Теория образования и растворения осадков. Произведение растворимости.

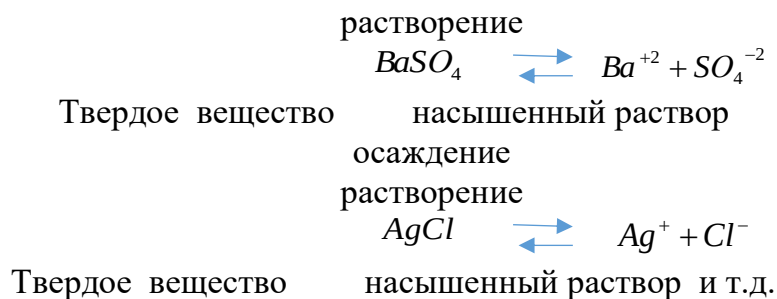
Процесс растворения-обратимый процесс, что сопровождается процессом осаждения. Реакции осаждения ионов в форме труднорастворимых соединений применяются в качественном анализе с целью:

1. отделения катионов одних аналитических групп от других;
2. выделения ионов данного элемента из смеси или удаления мешающих ионов;
3. обнаружения отдельных ионов.

При проведении реакций осаждения для отделения катионов той или иной аналитической группы следует иметь в виду, что катионов этой группы может совсем не быть в исследуемом растворе, поэтому необходимо реакцию осаждения сначала сделать в отдельной пробе с 2-3 каплями анализируемого раствора. При положительном результате этой пробы следует провести осаждение ионов данной группы из большого объема исследуемого раствора.

Техника осаждения следующая: налить в пробирку несколько капель исследуемого раствора и медленно по каплям приливать к нему соответствующий реактив, перемешивая стеклянной палочкой после добавления каждой капли реактива, что ускоряет выпадение осадка. Дать осадку осесть так, чтобы раствор над осадком стал прозрачным. Далее проверить полноту осаждения, для этого прибавить еще 1 каплю реактива и, если она не вызовет помутнения прозрачного раствора над осадком, то осаждение закончено. В противном случае осаждение надо продолжить, добавив к смеси еще несколько капель реактива. Необходимо помнить, что большой избыток реактива - осадителя может вызвать частичное или полное растворение осадка в результате образования растворимых комплексных соединений.

Например:



Раствор, находящийся в динамическом равновесии с осадком (твёрдой фазой), называется насыщенным. Насыщенные растворы относятся к сложным гетерогенным системам, так как состоят они из нескольких фаз (раствор, осадок).

Фазы - отдельные однородные части гетерогенной системы, ограниченные друг от друга поверхностью раздела. При равновесии используя закон действующих фаз, можно записать $V_1 = K_1$, т.е. скорость растворения осадка при

($t=\text{const}$) зависит только от природы данного вещества. Скорость обратного процесса (V_2) будет равна произведению активностей данных ионов, или:

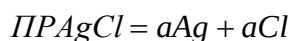
$$V_2 = K_2 \cdot a_{K^+} - a_{An^-}$$

Так как при установившемся равновесии скорости реакций растворения и осаждения равны: ($V_1=V_2$) или, $K_1 = K_2 \cdot a_{K^+} \cdot a_{An^-}$ отсюда,

$$a_{K^+} \cdot a_{An^-} = \frac{K_1}{K_2}$$

Константы скорости K_1 и K_2 при постоянной температуре ($t=\text{const}$) - величины постоянные. значит и их отношение их есть величина постоянная. Поскольку данная величина характеризует собой веществ растворяются и равны произведению активности ионов в растворе, она называется произведением растворимости (ПР).

Произведение растворимости Масалан:



Поскольку активность ионов равна произведению молекулярной концентрации его на коэффициент активности, то :

Масалан:

$$ПР_{AgCl}^a = [Ag^+] f_{Ag^+} \cdot [Cl^-] f_{Cl^-}$$

У малорастворимого электролита при ПРане более 10^{-8} в насыщенном растворе концентрация ионов малы $f_{K^+} = f_{An^-} = 1$ и практически не оказывает влияния на подвижность ионов.

Например: $ПР_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$

$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = ЭK_{AgCl}^a \text{ ненасыщенный раствор;}$$

$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} < ЭK_{AgCl}^a \text{ насыщенный раствор;}$$

$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} > ЭK_{AgCl}^a \text{ пересыщенный раствор.}$$

Влияние одноименных и других ионов на растворимость электролитов.

Растворимость малорастворимого электролита повышается введении в него раствор каких либо сильных электролитов, не имеющих одноименных ионов. ($[Ag^+] \cdot [Cl^-] \geq ПР_{AgCl}$).

Повышение растворимости труднорастворимого электролита при введении в его раствор сильных электролитов, не имеющих с ним одноименных ионов, называется "солевым эффектом".

Электролит ионларнинг тўлиқ чўкиш жараёnlари куйидаги омилларга боғлиқ бўл Полнота осаждения данных ионов зависит от следующих факторов:

1. Осаждение будет тем полнее, чем менее растворимо соединение, в виде которого осаждается данный ион;

2. При осаждении какого-либо иона обычно употребляют полуторакный избыток осаждающего реагента над тем, что требуется по уравнению реакции, тогда осаждение будет более полным. Слишком большое количество осадителя приводит к растворению (солевой эффект) осадка.

3. Для полноты осаждения более растворимого гидроксида требуется концентрация ионов гидроксида, превышающая его произведение растворимости. Так, например, при осаждении ионов Mg^{+2} , Ba^{+2} из растворов электролитов в виде малорастворимого гидроксида величина pH должна быть тем больше, чем более растворим гидроксид.

Осаждение ионов из их смеси происходит в той последовательности в которой достигается произведение растворимости малорастворимых соединений, образующийся при действии данного реагента. Такое осаждение называется дробным. Для решения этой задачи произведем расчет исходя из правила произведения растворимости:

$$P_{AgCl} = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{PP_{AgCl}}$$
$$P_{Ag_2CrO_4} = \frac{[Ag^+]}{2} = [CrO_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{PP_{Ag_2CrO_4}}{4}}$$
$$P_{Ca_3(PO_4)_2} = \frac{[Ca^{+2}]}{3} = \frac{[PO_4^{3-}]}{2} = \sqrt[3+2]{\frac{PP_{Ca_3(PO_4)_2}}{3^3 \cdot 2^2}}$$

Растворимость для тернарного электролита $A_a B_b C_c$ в общем виде вычисляют по формуле:

$$P_{A_a B_b C_c} = \sqrt[a+b]{\frac{PP_{A_a B_b C_c}}{a^a \cdot b^b}}$$

Практическая работа №5

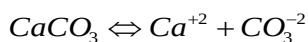
Задачи по образованию осадка и по растворению осадка.

Задача 1. В 1л водного раствора карбоната кальция содержится $6,9 \cdot 10^{-3}$ г соли. Вычислите произведение растворимости карбоната кальция.

Дано: $V=1$ л; $q=6,9 \cdot 10^{-3}$ г $CaCO_3$

Найти: $PP_{CaCO_3} = ?$

Решение:



В начале находим растворимость P карбоната кальция. ($M.M. CaCO_3$ 100,09 г/моль).

$$P_{CaCO_3} = \frac{q_{CaCO_3}}{Моль \cdot масса \cdot CaCO_3} = \frac{6,9 \cdot 10^{-3}}{100,09} = 6,89 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

Согласно уравнению диссоциации.каждая молекула CaCO_3 распадается на 1 моль Ca^{+2} и 1 моль CO_3^{-2} . $[\text{Ca}^{+2}] = [\text{CO}_3^{-2}] = 6,89 \cdot 10^{-5}$

Поскольку карбонат кальция-соль малорастворимая,произведение ее растворимости можно вычислить по формуле

$$PP_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{CO}_3^{-2}] = 6,8936 \cdot 10^{-5} \cdot 6,8936 \cdot 10^{-5} = 4,75 \cdot 10^{-9} \approx 4,8 \cdot 10^{-9}$$

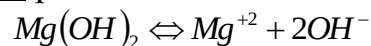
Задача 2.

Растворимость гидроксида магния при 25°C равна $3,1 \cdot 10^{-2}$ г/л .Вычислите произведение растворимости гидроксида магния.

Дано: $P_{\text{Mg(OH)}_2} = 3,1 \cdot 10^{-2}$ г / л; $t = 25^\circ\text{C}$

Найти: $PP_{\text{Mg(OH)}_2} = ?$

Решение: Первый вариант: реакция ионизации



Находим растворимость гидроксида магния,выраженную в моль/л.

:

$$P_1 = \frac{P}{\text{Моль} \cdot \text{масса}} = \frac{3,1 \cdot 10^{-2}}{58,320} = 5,32 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

В начале

$$PP_{\text{Mg(OH)}_2} = [\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

Исходя из диссоциии Mg(OH)_2 концентрация ионов $[\text{Mg}^{+2}] = 5,32 \cdot 10^{-4}$ моль/л,а концентрация $[\text{OH}^-]$ 2 раза больше, $1,064 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Поставив числовые значения в формулу находим ПР:

$$PP_{\text{Mg(OH)}_2} = 5,32 \cdot 10^{-4} \cdot (1,064 \cdot 10^{-3})^2 = 6,02 \cdot 10^{-10}$$

Второй вариант: $PP_{\text{Mg(OH)}_2}$ можнь определить по формуле:

$$P_{\text{Mg(OH)}_2} = \sqrt[3]{\frac{PP_{\text{Mg(OH)}_2}}{4}}$$

$$\text{Бундан } PP_{\text{Mg(OH)}_2} = 4 \cdot (P_{\text{Mg(OH)}_2})^3 = 4 \cdot (5,32 \cdot 10^{-4})^3 = 6,02 \cdot 10^{-10}$$

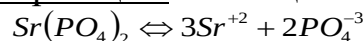
Задача 3.

В 1 литр насыщенного раствора содержится $1,121 \cdot 10^{-4}$ г фосфат стронция. Вычислите произведение растворимости данной соли.

Дано: $V = 1000$ мл; $q = 1,121 \cdot 10^{-4}$ г $\text{Sr(PO}_4)_2$

Найти: $ЭК_{\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2} = ?$

Решение: Первый вариант: реакция ионизации



Молекулярная масса $\text{Sr(PO}_4)_2$ 452,803 г/моль .

Растворимость определим по формуле:

$$P_{Sr_3(PO_4)_2} = \frac{q}{\text{Моль} \cdot \text{масса}} = \frac{1,121 \cdot 10^{-4}}{452,803} = 2,48 \cdot 10^{-7} \text{ моль} / \text{л}$$

Поскольку при реакции диссоциации 1 моль $Sr(PO_4)_2$ образуется 3 моль/л Sr^{+2} и 2 моль/л PO_4^{-3} ионы можно рассчитать концентрации соответствующих ионов из пропорции:

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль} / \text{л} Sr(PO_4)_2 &\text{ — } 3 \text{ моль} / \text{л} Sr^{+2} \\ 2,48 \cdot 10^{-7} \text{ моль} / \text{л} Sr(PO_4)_2 &\text{ — } X \text{ моль} / \text{л} Sr^{+2} \\ X &= \frac{3 \cdot 2,48 \cdot 10^{-7}}{1} = 7,44 \cdot 10^{-7} \text{ моль} / \text{л} Sr^{+2} \end{aligned}$$

Аналогично рассчитаем концентрация ионов PO_4^{-3} :

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль} / \text{л} Sr(PO_4)_2 &\text{ — } 2 \text{ моль} / \text{л} PO_4^{-3} \\ 2,48 \cdot 10^{-7} \text{ моль} / \text{л} Sr(PO_4)_2 &\text{ — } X \text{ ммоль} / \text{л} PO_4^{-3} \\ X &= \frac{2 \cdot 2,48 \cdot 10^{-7}}{1} = 4,96 \cdot 10^{-7} \text{ моль} / \text{л} PO_4^{-3} \end{aligned}$$

Так как $Sr(PO_4)_2$ малорастворимая рассчитываем в упрощенной формулой:

$$PP_{Sr_3(PO_4)_2} = [Sr^{+2}]^3 \cdot [PO_4^{-2}]^2 = (7,44 \cdot 10^{-7})^3 \cdot (4,96 \cdot 10^{-7})^2 = 1,01 \cdot 10^{-31}$$

Второй вариант: Произведение растворимости стронция фосфата можно определить по формуле.

$$P_{Sr_3(PO_4)_2} = \sqrt[3+2]{\frac{PP_{Sr_3(PO_4)_2}}{3^3 \cdot 2^2}}$$

$$PP_{Sr_3(PO_4)_2} = 108 P^5 = 108 \cdot (2,48 \cdot 10^{-7})^5 = 108 \cdot 93,812 \cdot 10^{-35} = 10131,69 \cdot 10^{-35} = 1,01 \cdot 10^{-31}$$

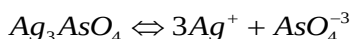
Задача 4

Произведение растворимости арсената серебра равно $1,0 \cdot 10^{-22}$. Вычислите активность ионов серебра и арсенат ионов в растворе.

Дано: $PP_{Ag_3AsO_4} = 1,0 \cdot 10^{-22}$

Найти: $a_{Ag^+} = ?$, $a_{AsO_4^{-3}} = ?$

Ечиш:



$$PP_{Ag_3AsO_4} = a_{Ag^+}^3 + a_{AsO_4^{-3}} = C_{Ag^+}^3 \cdot f_{Ag^+}^3 + C_{AsO_4^{-3}} \cdot f_{AsO_4^{-3}}$$

Поскольку Ag_3AsO_4 -труднорастворимый электролит с малой величиной ПР.то ионов в рвстворе арсената серебра будет мало и $f=1$, $a=C$.

Концентрация арсенат ионов обозначим x , тогда концентрация ионов серебра будет $3x$:

$$PP_{Ag_3AsO_4}^a \approx PP_{Ag_3AsO_4} = [Ag^+]^3 \cdot [AsO_4^{-3}] = (3x)^3 \cdot x$$

$$1,0 \cdot 10^{-22} = 27x^4$$

$$x = \sqrt[4]{\frac{1,0 \cdot 10^{-22}}{27}} = 1,387 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л } AsO_4^{-3}$$

$$a_{AsO_4^{-3}} = \frac{1,387 \cdot 10^{-6}}{1} \text{ моль / л}$$

$$a_{Ag^+} = 3 \cdot 1,387 \cdot 10^{-6} = 4,161 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л}$$

Задача 5

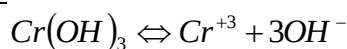
Произведение растворимости гидроксида хрома (III) равно $6,3 \cdot 10^{-31}$. Вычислите содержание ионов хром(III) и гидроксид ионов в граммах 100 мл насыщенного раствора.

Дано: $PP_{Cr(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-31}; V = 100 \text{ мл}$

$$q_{Cr^{+3}} = ?$$

Найти: $q_{OH^-} = ?$

Решение: Первый вариант:



$$PP_{Cr(OH)_3} = [Cr^{+3}] \cdot [OH^-]^3$$

$$[Cr^{+3}] = x$$

$$[OH^-]^3 = 3x$$

тогда,

$$PP_{Cr(OH)_3} = x(3x)^3.$$

$$6,3 \cdot 10^{-31} = 27x^4$$

$$x = \sqrt[4]{\frac{6,3 \cdot 10^{-31}}{27}} = 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л } Cr^{+3}$$

Концентрация гидроксид-ионов $[OH^-] = 1,23 \cdot 10^{-8} \cdot 3 = 3,69 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$

1 моль/л иона Cr^{+3} в 1000 мл содержит 51,996 г хром,

$1,23 \cdot 10^{-8}$ моль/л ион Cr^{+3} в 1000 мл х г

$$X = \frac{51,996 \cdot 1,23 \cdot 10^{-8}}{1} = 64 \cdot 10^{-8} \text{ г } Cr^{+3}$$

1000 мл раствора — $64 \cdot 10^{-8} \text{ г } Cr^{+3}$,

100 мл раствора — Y г Cr^{+3} .

$$Y = \frac{64 \cdot 10^{-8} \cdot 100}{1000} = 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ г } Cr^{+3}$$

Преобразуем обе формулы относительно у и, подставив значения известных величин, решаем полученное уравнение 1 моль/л OH^- в 1000 мл 17 г

, $3,69 \cdot 10^{-8}$ моль/л ионы OH^- в 1000 мл х г

$$X = \frac{17 \cdot 3,69 \cdot 10^{-8}}{1} = 63 \cdot 10^{-8} \text{ } OH^{-}$$

1000 мл растворе — $63 \cdot 10^{-8} \text{ г } OH^{-}$,

100 мл растворе — $Y \text{ г } OH^{-}$.

$$Y = \frac{63 \cdot 10^{-8} \cdot 100}{1000} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ } OH^{-}$$

Второй вариант. Растворимость хром(III) гидроксида можно определить по формуле.

$$P_{Cr(OH)_3} = \sqrt[4]{\frac{PP_{Cr(OH)_3}}{1^1 \cdot 3^3}} = \sqrt[4]{\frac{6,3 \cdot 10^{-31}}{27}} = \sqrt[4]{2,3 \cdot 10^{-32}} = 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

$$[Cr^{+3}] = P_{Cr(OH)_3} = 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

$$[OH^{-}]^3 = 3 \cdot P_{Cr(OH)_3} = 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

Количество хрома и ионы гидроксида в 100 мл растворе рассчитаем по формуле:

$$q_{Cr^{+3}} = \frac{[Cr^{+3}] \cdot M_{Cr^{+3}} \cdot V}{1000} = \frac{1,23 \cdot 10^{-8} \cdot 17 \cdot 100}{1000} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ г}$$

Задача 6

Растворимость сульфита кальция в 100 г воды при 20°C равна $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$. Вычислите произведение растворимости соли с учетом коэффициентов активности.

Дано: $q = 100 \text{ г}; P_{CaSO_3} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ г; } t = 20^\circ \text{ C}$

Найти: $\mathcal{E}K_{CaSO_3}^a = ?$

Решение: $CaSO_3 \rightleftharpoons Ca^{+2} + SO_3^{-2}$

Находим растворимость сульфита кальция $CaSO_3$ моль/л по формуле :

$$P_{CaSO_3}^1 = \frac{P_{CaCO_3} \cdot 10}{\text{Моль} \cdot \text{масса}}$$

Молекулярная масса $CaSO_3$ равно 120,14 г/моль. Отсюда,

$$P_{CaSO_3}^1 = \frac{4,3 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{120,14} = 3,54 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л } [Ca^{+2}] \text{ } \beta a [SO_3^{-2}]$$

Ионную силу раствора вычисляем по формуле:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{Ca^{+2}} \cdot Z_{Ca^{+2}}^2 + C_{SO_3^{-2}} \cdot Z_{SO_3^{-2}}^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (3,58 \cdot 10^{-4} \cdot 4 + 3,58 \cdot 10^{-4} \cdot 4) = 0,001432 = 1,432 \cdot 10^{-3}$$

Коэффициенты активности для Ca^{+2} и SO_3^{-2} находим по формуле $f_{Ca^{+2}} = f_{SO_3^{-2}}$.

$$\lg f = -0,5 \cdot 2^2 \sqrt{1,432 \cdot 10^{-3}} = -0,0758$$

$$f = 0,84$$

$$f_{Ca^{+2}} = f_{SO_3^{-2}} = 0,84$$

ПР кальция сульфита находим по формуле:

$$PP_{CaSO_3}^a = [Ca^{+2}] \cdot f_{Ca^{+2}} \cdot [SO_3^{-2}] \cdot f_{SO_3^{-2}}$$

$$PP_{CaSO_3}^a = (3,58 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (0,84)^2 = 9,04 \cdot 10^{-8}$$

Задача 7

Вычислите во сколько раз молярная растворимость сульфата бария в чистой воде превышает растворимость этой соли в 0,05 м растворе сульфата натрия.

$$PP_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

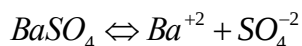
Дано: $C = 0,05 \text{ м } Na_2SO_4$; $PP_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$

Найти: $\frac{P_1}{P_2} = ?$

Решение:

P_1 - растворимость $BaSO_4$;

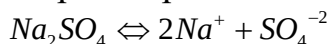
P_2 - растворимость $BaSO_4$ в 0,05 м растворе Na_2SO_4 ;



$$P_1 = [Ba^{+2}]_1 = \sqrt{PP_{BaSO_4}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

Находим концентрацию $[SO_4^{-2}]$ ионов в 0,05 м растворе сульфата натрия.:

Na_2SO_4 диссоциирует в водном растворе:



$$[SO_4^{-2}] = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов бария $[Ba^{+2}]$ в 0,05 м Na_2SO_4 .

$$PP_{BaSO_4} = [Ba^{+2}] \cdot [SO_4^{-2}]$$

$$[Ba^{+2}]_2 = \frac{PP_{BaSO_4}}{[SO_4^{-2}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-2}} = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л, демак}$$

$$P_2 = [Ba^{+2}]_2 = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л}$$

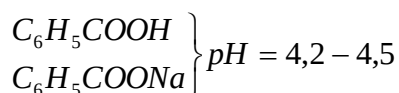
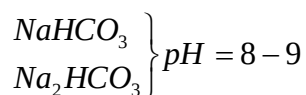
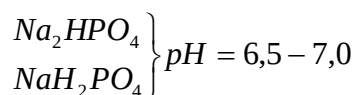
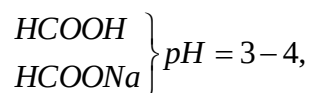
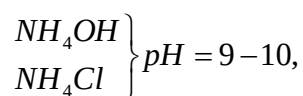
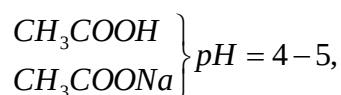
$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{1,05 \cdot 10^{-5}}{2,2 \cdot 10^{-9}} = 4772.$$

ГЛАВА VII

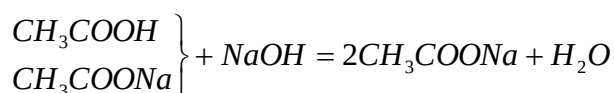
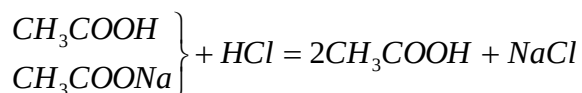
Буферные растворы. Практическая работа №6

Задачи по буферным растворам. Вычисления pH буферных растворов.

Применение буферных растворов очень важно при исследованиях многочисленных химических и биологических систем, где необходимо поддерживать постоянство pH. Буферный раствор препятствует изменению pH, которое может происходить при разбавлении раствора либо добавлении к нему сильной кислоты или сильного основания. Например:



Буфер может образоваться в процессе титрования слабой кислоты с сильным основанием. Способность буферных смесей поддерживать постоянство pH растворов при приливании к ним небольших количеств сильной кислоты или сильного основания объясняется тем, что составные части буферного раствора могут взаимодействовать с ионами водорода или гидроксила. Например:



Количество кислоты или основания, которое при добавлении к буферному раствору вызывает изменение pH на небольшую определенную величину, характеризует буферную емкость. Количественно буферную емкость

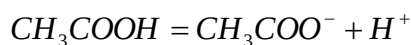
определяют как число молей сильного основания или кислоты, которое необходимо прилить к 1 литру раствора чтобы изменить рН на единицу.

Формулы для определения рН буферных растворов:

1. Буферный раствор слабой кислоты и ее соли:

Например: $\begin{cases} \text{CH}_3\text{COOH} - \text{слабый электролит} \\ \text{CH}_3\text{COONa} - \text{сильный электролит} \end{cases}$

По Закону действия масс CH_3COOH слабый электролит, поэтому можно определить константу ионизации:



$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ из этого}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Из уравнения видно $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ равновесная концентрация равно начальной концентрации, или $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$

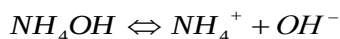
$$\text{тогда, } [\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C_{\text{к-та}}}{C_{\text{соль}}}$$

Если логарифмуем уравнение: $-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \lg \frac{C_{\text{к-та}}}{C_{\text{соль}}}$ отсюда

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \lg \frac{C_{\text{к-та}}}{C_{\text{туз}}}$$

2) Расчет рН смеси слабого основания и ее соли:

Например:

$$\begin{cases} \text{NH}_4\text{OH} - \text{слабое основание} \\ \text{NH}_4\text{Cl} - \text{слабый электролит} \end{cases}$$


По Закону действия масс:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \text{ отсюда}$$

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Из уравнения видно, концентрация $[\text{NH}_4\text{OH}]$ и $[\text{NH}_4^+]$ равны начальной концентрации, $[\text{NH}_4\text{OH}] \approx C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ и $[\text{NH}_4^+] \approx C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$, тогда $[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$

Если логарифмуем уравнение, то получим $-\lg[OH^-] = -\lg K_{NH_4OH} - \lg \frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4Cl}}$ или

$$pOH = pK_{NH_4OH} - \lg \frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4Cl}} \text{ то, } pH = 14 - pOH = 14 - pK_{NH_4OH} + \lg \frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4Cl}}$$

Буферная емкость.

Количество кислоты или основания, которое при добавлении к буферному раствору вызывает изменение pH на небольшую определенную величину, характеризует буферную емкость. Количественно буферную емкость определяют как число молей сильного основания или кислоты, которое необходимо прилить к 1 литру раствора чтобы изменить pH на единицу. Буферную емкость определяют по формуле:

$$1) \quad \beta = \frac{\Delta B}{\Delta pH} \text{ или } \beta = \frac{B}{pH}, \text{ моль/л}$$

где, ΔB - концентрация добавляемого к буферной системе основания,
 ΔpH - происходящее при этом изменение pH,

B - концентрация добавляемого к буферной системе основания или кислоты,
 pH - pH буферного раствора.

$$2) \quad \beta = 2,3 \cdot \frac{C_A \cdot C_B}{C_A + C_B}; \text{ моль /л}$$

где, C_A и C_B концентрация компонентов А и В.

Типовые задачи по определению pH буферных систем.

Задача 1. Вычислите pH буферной смеси содержащий 0,01 моль/л уксусной кислоты и 0,5 моль/л ацетата натрия.

Дано:

$C_{\text{к-та}} = 0,01 \text{ моль/л}$

$C_{\text{соль}} = 0,5 \text{ моль/л}$

Найти: pH=?

Решение: pH буферной смеси можно вычислить по формуле :

$$pH = pK_{\text{к-та}} - \lg \frac{C_{\text{к-та}}}{C_{\text{соль}}}$$

K_{CH_3COOH} находим по табл.6 и преобразуем в,

$$pK_{CH_3COOH} - \lg K_{CH_3COOH} = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} = 4,75$$

$$pH = 4,75 - \lg \frac{0,01}{0,5} = 4,75 - \lg 2,0 \cdot 10^{-2} = 4,75 - (\lg 2,0 + \lg 10^{-2}) = 4,75 - (0,3010 - 2) = 4,75 + 1,699 = 6,45$$

Задача 2. Какова должна быть концентрация ацетата натрия в 0,01 м растворе уксусной кислоты, чтобы концентрация ионов водорода в растворе была равно $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л ?.

Дано:

$$C_{CH_3COOH} = 0,01 \text{ м}$$

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Найти: $C_{CH_3COONa} = ?$

Решение: В данном случае концентрацию ионов водорода рассчитываем по формуле:

$$[H^+] = K_{k-та} \cdot \frac{C_{к-та}}{C_{соль}}$$

Преобразуем это уравнение относительно концентрации соли:

$$C_{муз} = \frac{K_{к-та} \cdot C_{к-та}}{[H^+]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}{1 \cdot 10^{-5}} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}$$

Задача 3. Вычислите концентрацию ионов водорода и рН раствора полученный путем смешивания 25 мл 0,03 м раствора фторводородной кислоты и 40 мл 0,2 м раствора фторида икалия.

Дано:

$$V_1 = 25 \text{ мл}$$

$$C_1 = 0,03 \text{ м HF}$$

$$V_2 = 40 \text{ мл}$$

$$C_2 = 0,2 \text{ м KF}$$

Найти: $[H^+] = ?$ $pH = ?$

Решение:

$$[H^+] = K_{к-та} \cdot \frac{C_{к-та}}{C_{соль}}$$

бундан

$$pH = pK_{к-та} - \lg \frac{C_{к-та}}{C_{соль}}$$

Определяем концентрации фтористоводородной кислоты и фторида калия:

$$\frac{V_1}{V_{об}} = \frac{C_{ооб}}{C_1}$$

$$V_{об} = V_1 + V_2 = 65 \text{ мл}$$

$$C_{ообщ} = \frac{V_1 \cdot C_1}{V_{ообщ}} = \frac{25 \cdot 0,03}{65} = 0,012 \text{ м HF}$$

отсюда,

$$\frac{V_2}{V_{ообщ}} = \frac{C_{ообщ}}{C_2}$$

$$C_{ооб} = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_{ообщ}} = \frac{40 \cdot 0,2}{65} = 0,123 \text{ м KF}$$

K_{HF} и pK по данным 6-таблицы соответственно равны:

$$K_{HF} = 6,5 \cdot 10^{-4}$$

$$pK = 3,19$$

$$[H^+] = K_{к-та} \cdot \frac{C_{к-та}}{C_{соль}} = \frac{6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,012}{0,123} = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 6,4 \cdot 10^{-5} = -(\lg 6,4 + \lg 10^{-5}) = -(0,8062 - 5) = 4,2$$

Задача 4. Вычислите pH и pOH буферной смеси содержащий 0,1 моль гидроксида и 0,01 моль хлорида аммония.

Дано:

$$C_2 = 0,01 \text{ моль } NH_4Cl$$

$$C_1 = 0,1 \text{ моль } NH_4OH$$

Найти: $pOH = ?$ $pH = ?$

Решение:

pOH раствора можно вычислить по формуле :

$$pOH = pK_{NH_4OH} - \lg \frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4Cl}}$$

$$pK_{NH_4OH} = 4,76$$

$$pOH = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,01} = 4,76 - \lg 10 = 4,76 - 1 = 3,76$$

Отсюда,

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3,76 = 10,24$$

Задача 5. Буферная смесь составлена из дигидрофосфата и гидрофосфата натрия. Константа ионизации соответствующей кислоты

$$K_{H_3PO_4}^2 = 6,17 \cdot 10^{-8}$$

Вычислите эффективный интервал pH, полагая что полагая, что изменение отношения $C_{к-та} : C_{соль} = 10 : 0,1$.

Дано:

$$K_{H_3PO_4}^2 = 6,17 \cdot 10^{-8}$$

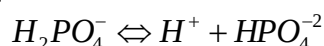
$$C_{к-та}^1 : C_{муз}^1 = 10$$

$$C_{к-та}^2 : C_{муз}^2 = 0,1 \quad \text{б}$$

Найти: $pH_1 = ?$ $pH_2 = ?$

Решение:

Напишем реакцию ионизации:



Из соотношений:

$$K_{H_2PO_4^-}^2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$[H^+]_1 = K_{H_2PO_4^-}^2 \cdot \frac{[HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]} = K_{H_2PO_4^-}^2 \cdot \frac{C_{к-та}}{C_{муз}}$$

$$[H^+]_1 = 6,17 \cdot 10^{-8} \cdot 10 = 6,17 \cdot 10^{-7}$$

$$pH_1 = -\lg[H^+]_1 = -\lg 6,17 \cdot 10^{-7} = -(\lg 6,17 + \lg 10^{-7}) = -(0,79 - 7) = 6,21$$

$$[H^+]_2 = 6,17 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1 = 6,17 \cdot 10^{-9}$$

$$pH_2 = -\lg[H^+]_2 = -\lg 6,17 \cdot 10^{-9} = -(\lg 6,17 + \lg 10^{-9}) = -(0,79 - 9) = 8,21$$

Следовательно, эффективный интервал рН фосфатной буферной смеси равен 6,21-8,21 .

Задача 6. Сколько безводного уксуснокислого натрия нужно доваблить к 0,5 л 1 н раствора уксусной кислоты, чтобы рН раствора стал равным 4?

$K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Степень диссоциации соли равно 1.

Дано:

$$K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$V = 0,5 \text{ л } CH_3COOH$$

$$C = 1 \text{ н } CH_3COOH$$

$$pH = 4$$

$$\alpha = 1$$

Найти: $m_{CH_3COONa} = ?$

Решение:

$$pH = -\lg[H^+] = 4 = -\lg[H^+]$$

или

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

Обозначим концентрацию уксусной кислоты через C_{CH_3COONa} . Тогда из формулы:

$$[H^+] = K_{CH_3COOH} \cdot \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}}$$

$$C_{CH_3COONa} = \frac{K_{CH_3COOH} \cdot C_{CH_3COOH}}{[H^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1}{1 \cdot 10^{-4}} = 0,18 \text{ моль / л}$$

$$m_{CH_3COONa} = \frac{M \cdot C \cdot V}{1000} = \frac{0,18 \cdot 82 \cdot 500}{1000} = 7,38 \text{ г } CH_3COONa$$

Следовательно, к 0,5 л CH_3COOH нужно добавить 7,38 г безводного CH_3COONa .

Задача 7.

Чтобы изменить рН на 1, к 10 мл ацетатной буферной смеси потребовалось добавить 0,52 мл 1 н раствора щелочи. Найти буферную емкость этой смеси.

Дано:

$$\Delta \text{pH} = 1$$

$$V_1 = 10 \text{ мл (ацетатнобуферная)}$$

$$V_2 = 0,52 \text{ мл (щелочь)}$$

$$C_2 = 1 \text{ н (щелочь)}$$

Найти: β (буферная емкость)

Решение: Буферную емкость можно определить по формуле:

$$\beta = \frac{C_1}{\Delta \text{pH}}$$

где C_1 - количество щелочи, моль/л.

По условию задачи, концентрация щелочи понизится при смешивании. Согласно пропорции:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

Подставляем числовые значения:

$$\frac{1}{C_1} = \frac{10}{0,52}$$

Отсюда

$$C_1 = \frac{1 \cdot 0,52}{10} = 0,052 \text{ н} = 0,052 \text{ моль / л}$$

После рассчитаем буферную емкость по формуле:

$$\beta = \frac{C_1}{\Delta \text{pH}} = \frac{0,052}{1} = 0,052 \text{ моль / л}$$

Задача 8.

Рассчитать емкость буферной смеси (в моль/л) 0,1 м уксусной кислоты и 0,1 м ацетатом натрия.

Дано:

$$C_A = 0,1 \text{ м } \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$C_B = 0,1 \text{ м } \text{CH}_3\text{COONa}$$

Найти: β = ?

Решение: Буферную емкость ацетатной буферной смеси можно рассчитать по формуле:

$$\beta = 2,3 \cdot \frac{C_A \cdot C_B}{C_A + C_B} = 2,3 \cdot \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,1 + 0,1} = 0,115 \text{ моль / л}$$

Задача 9.

Определить pH смеси аммиака и хлорида аммония, если она приготовлена из 0,1 н растворов этих веществ в отношении 1:9; $0,1 K_{NH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Диссоциацию соли считать полной.

Дано:

$$C_1 = 0,1н$$

$$C_2 = 0,1н$$

$$C_1 : C_2 = NH_4OH$$

$$K_{NH_4OH} =$$

$$\alpha = 1$$

Найти: $pH = ?$

Решение: Определим концентрацию растворов NH_4OH и NH_4Cl согласно их соотношению 1:9 из 0,1 н растворов. $1+9=10$:

$$X_1 = \frac{0,1 \cdot 1}{10} = 0,01н NH_4OH$$

$$X_2 = \frac{0,1 \cdot 9}{10} = 0,09н NH_4Cl$$

pH аммонийной буферной смеси определяем по уравнению:

$$pH = 14 - pK_{NH_4OH} + \lg \frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4Cl}}$$

$$pH = 14 - (5 + 0,2553) + \lg \frac{0,01}{0,09} = 4,76 - \lg 10 = 14 - 4,7447 - 0,9547 = 8,3006$$

Задача 10.

Какая буферная смесь может быть применима для получения раствора $pH \approx 9,0$, если в распоряжении имеются $\begin{cases} CH_3COOH \\ CH_3COONa \end{cases}$ и $\begin{cases} NH_4OH \\ NH_4Cl \end{cases}$.

Дано:

$$pH = 9,0 CH_3COOH \text{ и } CH_3COONa, NH_4OH \text{ и } NH_4Cl$$

Найти: $pH_1 = ?$
 $pH_2 = ?$

Решение: Обозначим pH ацетатной буферной смеси через pH_1 а pH аммонийной буферной смеси pH_2 .

$$\text{Если } \begin{cases} [CH_3COOH] = [CH_3COONa] \\ [NH_4OH] = [NH_4Cl] \end{cases}$$

Соответственно будет равны pH_1 и pH_2 :

$$pH_1 = pK_{CH_3COOH} - \lg \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}} = pK_{CH_3COOH} - \lg 1 = pK_{CH_3COOH}$$

$$pH_2 = 14 - pK_{NH_4OH} + \lg \frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4Cl}} = 14 - K_{NH_4OH} + \lg 1 = 14 - pK_{NH_4OH}$$

$$pK_{CH_3COOH} = 4,75$$

$$pK_{NH_4OH} = 4,76$$

$$pH_1 = 4,75$$

$$pH_2 = 14 - 4,76 = 9,24$$

Следовательно, для получения раствора с $pH \approx 9$ может быть применена аммонийная буферная смесь $pH \approx 9,24$.

ГЛАВА VIII Практическая работа №7

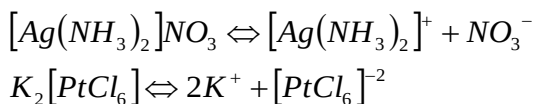
Комплексные соединения.

Диссоциация комплексных ионов и константы диссоциации

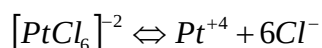
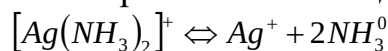
Комплексные соединения широко используются в качественном и количественном анализе. Например, для осаждения ионов металлов: K^+ в виде $K_3[Co(NO_2)_6]$, Fe^{+3} в виде $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, Cu^{+2} в $Cu_2[Fe(CN)_6]$ и т.д. С помощью комплексообразования возможно “маскировка” мешающих ионов во время анализа. Очень часто и эффективно применяется комплексообразование для растворения осадков. $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$, $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$, $Fe(CNS)_3$ и т.д.. Так, например, $AgCl$ не растворим в кислотах и щелочах, хорошо растворяется при действии аммиака в виде комплекса $[Ag(NH_3)_2]Cl$. В некоторых случаях с помощью комплексообразования, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ и т.д. В некоторых случаях с помощью комплексообразования добиваются изменения кислотности среды или окислительно-восстановительной функции ионов. Для растворения сульфида ртути используют одновременное действие сильного окислителя и комплексообразующего реагента:



Комплексные соединения — это определенные молекулярные соединения, которые образуют положительно или отрицательно заряженные ионы, способные существовать как в кристалле, так и в растворе. В водных растворах комплексные соединения в водном растворе подвергаются диссоциации на комплексный ион и внешней координационной сферы, как у сильных электролитов:



Образовавшиеся комплексные ионы как сложные системы подвергаются в водном растворе вторичной ионизации, которая уже протекает по типу слабых электролитов. Следовательно, можно применить закон действия масс:



$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag^+] \cdot [2NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

$$K_{[PtCl_6]^{-2}} = \frac{[Pt^{+4}] \cdot [Cl^-]^6}{[PtCl_6^{-2}]}$$

здесь,

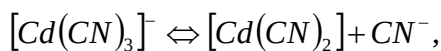
$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+}, K_{[PtCl_6]^{-2}}$$

носят название констант нестойкости для соответствующих комплексов.

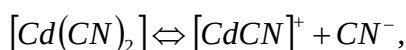
Термодинамическая константа нестойкости имеет вид:

$$K^a_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{a_{Ag^+} \cdot a_{NH_3}^2}{a_{[Ag(NH_3)_2]^+}}$$

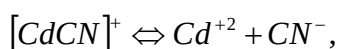
Если ионизация комплексных ионов проходит по ступеням, то константы равновесия этих промежуточных реакций называются ступенчатыми константами нестойкости, например:



$$K_1 = 4,8 \cdot 10^{-5}$$



$$K_2 = 3,8 \cdot 10^{-5}$$



$$K_3 = 6,6 \cdot 10^{-6}$$

$$K_{ооб} = K_1 K_2 K_3 \dots K_n$$

Величина, обратная константе нестойкости, называется общей константой устойчивости:

$$K_{уст} = \frac{1}{K_{уст}}$$

Зная константы нестойкости различных комплексов, можно вычислить концентрацию соответствующих простых ионов в растворах комплексных соединений или наоборот, зная общую концентрацию соли и равновесную концентрацию ее ионов, удастся рассчитать закомплексованность Φ , которая выражается отношением общей концентрации соли металла к равновесной концентрации ионов:

$$\Phi = \frac{C_{ум}}{M} \text{ или}$$

$$\Phi = 1 + \beta_1[h] + \beta_2[h]^2 + \dots + \beta_n[h]^n$$

где, $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ -соответствующие константы устойчивости промежуточных комплексов.

Устойчивость комплекса,содержащего замаскированный ион,определяется отношением константы нестойкости иона к произведению растворимости соединений,которые образуются при их взаимодействиях.Чем меньше растворим осадок и величина произведения его растворимости.тем труднее найти маскирующий реагент,способный преотвратить образование осадка.

Типовые задачи по комплексным соединениям.

Задача 1

Вычислите концентрацию ионов комплексообразователя и в 0,1М растворе тетраамино-медь (II) сульфата.

Дано: $C = 0,1 \text{м} [Cu(NH_3)_4]SO_4$

Найти:

$[Cu^{+2}] = ?$

$[NH_3] = ?$

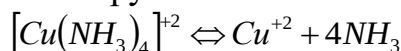
Решение: Тетраамино-медь(II) сульфат ионизирует ступенчато,причем по I ступени он диссоциирует как сильный электролит,т.е.нацело:



Следовательно концентрация ионов:

$$[Cu(NH_3)_4]^{+2} = [SO_4^{-2}] = 0,1 \text{моль / л}$$

Далее комплексный ион ионизирует как слабый электролит:



Количественно эту степень ионизации комплексного иона можно охарактеризовать константой нестойкости комплекса:

$$K_{[Cu(NH_3)_4]^{+2}} \Leftrightarrow \frac{[Cu^{+2}] \cdot [NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{+2}}$$

Примем концентрацию ионов меди за X,а $[NH_3]^4$ умножаем 4 х .

$$(K_{уус} = 9,33 \cdot 10^{-13})$$

$$9,33 \cdot 10^{-13} = \frac{x \cdot (4x)^4}{0,1}$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{9,33 \cdot 10^{-14}}{256}} = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л } [Cu^{+2}]$$

Таким образом, концентрация аммиака равна $8,2 \cdot 10^{-4} \cdot 4 = 3,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$.

Задача2

В каком растворе концентрация ионов кадмия(II) больше: 0,1 М растворе $K_2[Cd(CN)_4]$ или 0,1 М растворе $[Cd(NH_3)_4]SO_4$?

Дано:

$$C_1 = 0,1 \text{ М } K_2[Cd(CN)_4]$$

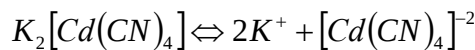
$$C_2 = 0,1 \text{ М } [Cd(NH_3)_4]SO_4$$

Найти:

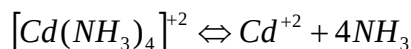
$$[Cd^{+2}]_1 = ?$$

$$[Cd^{+2}]_2 = ?$$

решение:



Концентрация комплексных ионов аналогично находим с задачей 1.



Константа устойчивости:

$$K_{[Cd(CN)_4]^{-2}} \Leftrightarrow \frac{[Cd^{+2}] \cdot [CN^-]^4}{[Cd(CN)_4]^{-2}}$$

$$K_{[Cd(NH_3)_4]^{+2}} \Leftrightarrow \frac{[Cd^{+2}] \cdot [NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4]^{+2}}$$

В обоих случаях концентрацию ионов кадмия обозначим через x а,

$$[CN^-] = 4x \text{ и } [NH_3] = 4x.$$

По данным 9-таблицы находим константу устойчивости комплексных ионов $K_{[Cd(CN)_4]^{-2}} = 7,76 \cdot 10^{-18}$ и $K_{[Cd(NH_3)_4]^{+2}} = 2,75 \cdot 10^{-7}$.

И рассчитываем по формуле:

$$[Cd^{+2}]_1 = \frac{K_{[Cd(CN)_4]^{-2}} \cdot [Cd(CN)_4]^{-2}}{[CN^-]^4}$$

$$x_1 = \frac{7,76 \cdot 10^{-18} \cdot 0,1}{(4x_1)^4}$$

$$256x_1^5 = 7,76 \cdot 10^{-19}$$

$$x_1 = \sqrt[5]{\frac{7,76 \cdot 10^{-19}}{256}} = 7,875 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л } [Cd^{+2}]$$

$$[Cd^{+2}]_2 = \frac{K_{[Cd(NH_3)_4]^{+2}} \cdot [Cd(NH_3)_4]^{+2}}{(NH_3)^4}$$

$$x_2 = \frac{2,75 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1}{(4x_2)^4}$$

$$256x_2^5 = 2,75 \cdot 10^{-8}$$

$$x_2 = \sqrt[5]{\frac{2,75 \cdot 10^{-8}}{256}} = 1,014 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л } [Cd^{+2}]$$

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{1,014 \cdot 10^{-2}}{7,875 \cdot 10^{-5}} = 129$$

У комплексного аммиачного иона кадмия в 129 раз больше, чем у цианитного комплексного иона кадмия.

Задача 3

Вычислите концентрацию ионов кобальта в 0,3 м растворе $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ содержащий 0,2 моль аммиака.

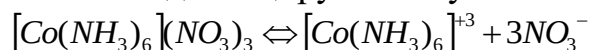
Дано:

$$C_1 = 0,3 \text{ м } [Co(NH_3)_6](NO_3)_3$$

$$C_2 = 0,2 \text{ моль } NH_3$$

Найти: $[Co^{+3}] = ?$

Решение: Комплексный соль диссоциирует 1 ступени:



Равновесная концентрация равно $[Co(NH_3)_6]^{+3} = 0,3 \text{ моль / л }.$

Комплексный ион диссоциируется в двух этапах и как слабый электролит устойчивую константу:



$$K_{[Co(NH_3)_6]^{+3}} = \frac{[Co^{+3}] \cdot [NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6]^{+3}}$$

Как видно из уравнения ионизации, комплексный ион ионизирует на 6 молекул аммиака и один ион кобальта. Если обозначить равновесную концентрацию ионов кобальта через x , то равновесная концентрация молекул аммиака будет равна $(0,2 - 6x)$. Равновесная концентрация неионизированного комплекс иона будет равна разности между общей концентрацией раствора соли аммиачного кобальта и равновесной концентрацией ионов кобальта, т.е. $(0,3 - x)$. Так как диссоциация комплексного иона кобальта идет по типу слабого электролита, концентрация ионов незначительна, т.е. x очень мал, $(6x)^6$ будет ещё меньше, следовательно, равновесная концентрация аммиака приблизительно равно 0,2 моль/л. Тогда выражение для константы нестойкости данного

комплексного иона можно записать в более упрощенном виде и определив по табл.9 и решим данное уравнение:

$$K_{[Co(NH_3)_6]^+} = 6,2 \cdot 10^{-36}$$

$$6,2 \cdot 10^{-36} = \frac{(0,2)^6 \cdot x}{0,3}$$

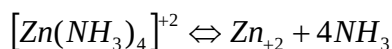
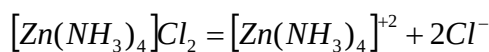
$$x = \frac{1,86 \cdot 10^{-36}}{6,4 \cdot 10^{-5}} = 2,9 \cdot 10^{-32} \text{ моль / л } [Co^{+3}]$$

Задача 4

Через 0,1 М раствор комплексной соли состава $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ пропущен сероводород до начальной концентрации сульфид-ионов, равной 10^{-10} моль/л. Определите, будет ли разрушаться комплексный ион и выпадает ли в осадок сульфид цинка. Берилган: $C_1 = 0,1 \text{ м } [Zn(NH_3)_4]Cl_2$; $[S^{2-}] = 10^{-10} \text{ моль/л}$.

Дано: ZnS чётко хосил тушадими ёки йўқми?

Решение:



$$K_{[Zn(NH_3)_4]^{+2}} = \frac{[Zn^{+2}] \cdot [NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]^{+2}}$$

По данным табл.9. $K_{[Zn(NH_3)_4]^{+2}} = 2,0 \cdot 10^{-9}$. Если равновесная концентрация цинка x , тогда равновесная концентрация аммиака равна $4x$. равновесная концентрация цинка равно:

$$[Zn^{+2}] = \frac{K_{[Zn(NH_3)_4]^{+2}} \cdot [Zn(NH_3)_4]^{+2}}{(NH_3)_4}$$

Подставляем цифровые значения написанных величин и решаем уравнение:

$$x = \frac{2,0 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1}{256x^4}$$

$$256x^5 = 2,0 \cdot 10^{-10}$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-10}}{256}} = 3,789 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л } [Zn^{+2}]$$

Вычисляем произведение концентрации ионов и сравниваем с величиной PP_{ZnS} $[Zn] \cdot [S^{2-}] > PP_{ZnS}$

Рассчитаем концентрацию ионов:

$[Zn] \cdot [S^{2-}] = 3,789 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-10} = 3,789 \cdot 10^{-13} \text{ моль / л}$. По данным табл. 8 PP сульфида цинка равно; $PP_{ZnS} = 1,6 \cdot 10^{-24} \text{ га тенг}$.

Поскольку, произведение концентрации ионов больше произведения растворимости $3,789 \cdot 10^{-13} > 1,6 \cdot 10^{-24}$, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ комплексный соль разрушается и образуется осадок, ZnS.

Задача 5

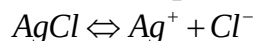
Вычислите растворимость хлорида серебра в 0,1 м растворе аммиака.

Дано: $C=0,1$ м NH_3

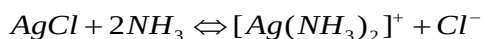
Найти: $P_{\text{AgCl}}=?$

Решение: растворение хлорида серебра в 0,1 м растворе аммиака можно представить следующими взаимосвязанными процессами:

1) Процессом ионизации под действием растворителя (H_2O) :



2) Процессом комплексообразования, при котором ионы серебра связываются с молекулами аммиака, образуя устойчивое комплексное соединение:



По закону действия масс можно написать:

$$K_9 \rightleftharpoons \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

Здесь, $[\text{AgCl}] = \text{const}$, труднорастворимый электролит.

Известно что, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = PP_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ (по табл.8) а,

$$K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,75 \cdot 10^{-8} \text{ (по табл.9)}$$

$$\text{Концентрация ионов хлора: } [\text{Cl}^-] = \frac{PP_{\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]}$$

Тогда преобразуется рабочая формула следующую форму:

$$K_9 \rightleftharpoons \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \cdot PP_{\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{PP_{\text{AgCl}}}{K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}} \text{ или}$$

$$\frac{PP_{\text{AgCl}}}{K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

По суммарному уравнению, концентрация ионов хлора равна концентрации ионов AgCl , примем ее за x . Если $[\text{Cl}^-] = x$, тогда равновесная концентрация молекул аммиака $(0,1-x)$. Подставим цифровые значения всех написанных величин в окончательное рабочее уравнение и решим его:

$$\frac{PP_{\text{AgCl}}}{K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$\frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5,75 \cdot 10^{-8}} = \frac{x^2}{(0,1-x)^2}$$

$$0,31 \cdot 10^{-2} \cdot (0,01 - 0,2x + x^2) = x^2$$

$$3,1 \cdot 10^{-5} - 6,2 \cdot 10^{-4}x + 3,1 \cdot 10^{-3}x^2 = x^2$$

$$0,9969x^2 + 6,2 \cdot 10^{-4}x - 3,1 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-6,2 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(6,2 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 0,9969 \cdot 3,1 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,9969} =$$

$$= \frac{-6,2 \cdot 10^{-4} \pm 1,11 \cdot 10^{-2}}{1,9938} = \frac{1,05 \cdot 10^{-2}}{1,9938} = 0,526 \cdot 10^{-2} = 0,00526 \text{ моль / л}$$

Следовательно,растворимость хлорида серебра в 0,1м растворе аммиака равна 0,00526моль / л .

Задача 6

К 10 мл 0,25 М раствора нитрата серебра 40 мл 0,5 М раствор цианида калия.Вычислить равновесную концентрацию серебра в смеси.

Дано: $V_1 = 10 \text{ мл AgNO}_3$

$C_1 = 0,25 \text{ M AgNO}_3$

$V_2 = 40 \text{ мл KCN}$

$C_2 = 0,5 \text{ M KCN}$

Найти:

$[Ag^+] = ?$

Решение:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_0}{C_1}$$

где, C_0 –концентрация раствора нитрата серебра с учетом разбавления.

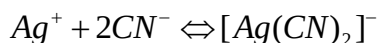
V_0 - общий объем раствора,равный $(V_1 + V_2)$.

Отсюда, $C_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_0} = \frac{0,25 \cdot 10}{50} = 50 \text{ моль / л}$

Анологично находим концентрацию цианида калия после разбавления (C_2^1)

: $C_2^1 = \frac{0,5 \cdot 40}{50} = 0,4 \text{ моль / л}$

По вычисленным данным,цианид калия взять в значительном избытке(по отношению нитрата серебра),следовательно,в растворе можно наблюдаться процесс комплексообразования:



:

$$K_{[Ag(CN)_2]^-} = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ (9-табл.)}$$

Одновременно в растворе протекает обратный процесс,равновесие которого количественно может охарактеризовать константой нестойкости.Обозначим $[Ag^+]$ через x .Из уравнения диссоциации комплекса $[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$ находим концентрации цианид ионов и комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$:

$$[CN^-] = C_{CN^-} - 2(C_{Ag^+} - x) = 0,4 - 2(5 \cdot 10^{-2}) \approx 0,4 \text{ моль / л}$$

$$[Ag(CN)_2]^- = C_{Ag^+} - x = 5 \cdot 10^{-2} - x \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}$$

Будем считать, $C_{CN^-} = C_{KCN}$

$$C_{Ag^+} = C_{AgNO_3}$$

В выражение константы нестойкости подставим найденные значения равновесных концентраций ионов:

$$K_{\text{бекар}} = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 1,0 \cdot 10^{-21} = \frac{x(0,4)^2}{0,05}$$

$$x = \frac{5 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-1}} = 3,1 \cdot 10^{-18} \text{ моль / л } [Ag^+]$$

ГЛАВА IX

Практическая работа №8

Гравиметрия

Сущность гравиметрического анализа и вычисления в нем.

Гравиметрическое (весовое) методы довольно широко используется в количественном анализе, хотя большинство химиков предпочитает по возможности пользоваться более быстрыми титриметрическими, фотометрическими и другими физическими методами анализа.

Метод количественного определения вещества, основанный на точном измерении массы компонента анализируемого вещества, называется гравиметрическим. К гравиметрическому методу относятся:

1) Метод отгонки:

а) прямые;

б) косвенные;

2) методы осаждения.

а) неорганический реагент-осадитель;

б) органический реагент-осадитель;

в) осаждение на электроде (электрогравиметрия);

3) Термогравиметрия.

Метод отгонки не являются универсальным, т.к. далеко не все вещества могут содержать летучий компонент.

Гравиметрический анализ включает в себя два экспериментальных измерений: взвешивание навески и продукта известного состава, полученного из навески. На основании этих данных можно вычислить процентное содержание определяемого компонента:

$$\%A = \frac{\text{масса } A \cdot}{\cdot \text{масса навески}} \cdot 100$$

Во многих гравиметрических анализах можно непосредственно и не измерять массу вещества А, а вместо этого выделяют и взвешивают вещество или содержание А, или химическое связанное с А. В любых случаях возникает необходимость введения некоторого фактора для пересчета массы осадка в соответствующую массу вещества А.

Гравиметрический фактор (F) - это отношение молекулярной массы определяемого вещества к молекулярной массе взвешиваемого вещества:

$$F = \frac{a \cdot M(\cdot \text{молекулярная} \cdot \text{масса определ})}{v \cdot M_1(\text{молекуляр} \cdot \text{масса взвеш})}$$

где, а и в наибольшие целые числа, на которые можно умножать молекулярные массы.

Процентное содержание определяемого соединения Аниқланувчи бирикманинг фоиз миқдори қуйидаги формула билан аниқланади:

$$\%A = \frac{A \cdot \text{массаси} \cdot \left(\frac{a \cdot M_{\text{нин}} \cdot \text{моль} \cdot \text{масса}}{b \cdot M_{\text{нинг}} \cdot \text{моль} \cdot \text{масса}} \right) \cdot 100}{\cdot \text{массаси}}$$

Часто в гравиметрическом анализе необходимо провести пересчет на абсолютно сухое вещество. Для этого содержания отдельных компонентов исследуемого вещества дают в процентном отношении не к всей пробе, а к сухому веществу пробы и выражают следующей формулой:

$$C = \frac{a \cdot 100}{100 - b}; \%$$

где, а- содержание составной части во влажном образце, % ;

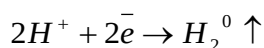
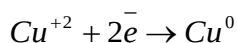
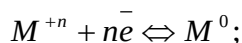
в – влажность образца, % ;

С – содержание определяемого компонента по отношению к сухому веществу, %.

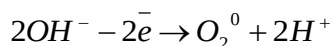
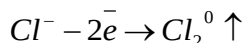
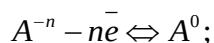
Электрогравиметрический анализ.

Электрогравиметрический метод относится к физико-химическому анализу и основан на точном взвешивании вещества, осажденного на электроде при прохождении электрического тока через раствор электролита.

При прохождении тока через растворы электролитов происходит выделение различных веществ (металлов, неметаллов, оксидов и др.). При этом на катоде идет процесс восстановления окислителей:



А на аноде:



При гравиметрической электроанализе силу тока поддерживают постоянной, регулируя при этом напряжение источника тока. Без примесей и количественно осадить определяемый элемент можно при верном расчете для него минимального значения предлагаемого Э.Д.С. и максимального напряжения источника тока. Уравнение Нернста выражает зависимость равновесного потенциала э.д.с., возникающего на границе металл-раствор от концентрации ионов в растворе:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C$$

Напряжение необходимое для электролиза, вычисляем по формуле:

$$E = (E_a + \eta_a) - (E_k + \eta_k) + JR$$

где, E_a , E_k –равновесные потенциалы анода и катода,рассичанные по уравнению Нернста;

η_a , η_k -перенапряжение на аноде и катоде;

J -сила тока, Ампер;

R -сопротивление цепи,Ом.

Перенапряжение электрода:

$$\eta = E - E_{хосил}$$

где, $E_{хосил}$ -Э.Д.С.ячейкирассчитанная по формуле Нернста .

Гравиметрик тахлилга оид намунавий масалалар

Задача 1.К чему равна факторная навеска при определении алюминия в виде Al_2O_3 в природном силикате?

Решение: Используем гравиметрический фактор :

$$F_{Al} = \frac{2A_{Al}}{M_{Al_2O_3}}$$

где, A_{Al} -атомная масса алюминия;

$M_{Al_2O_3}$ -молекулярная масса оксида алюминия.

Подставив цифровые значения написанных величин,получим:

$$F_{Al} = \frac{2 \cdot 26,9815}{101,9612} = 0,5293$$

Задача 2

Фосфат-ион,входящий в состав образца1,0000 г удобрения,осадили в виде магния-аммонийфосфата ($MgNH_4PO_4$).Прокаливаем при $900^\circ C$ его перевели в пирофосфат магния,масса которого составила 0,2550 г.Рассчитайте процентное содержание фосфора в удобрении.

Дано: $m=1,0000$ г. ўғит; $m_1=0,2550$ г $Mg_2P_2O_7$

Найти: %P=?

Решение:Процентное содержание фосфора в удобрении можно вычислить,используя гравиметрический фактор,по формуле Ўғитдаги фосфорнинг фоиз концентрациясини куйидаги формула ёрдамида ҳисоблаш мумкин:

$$\%P = \frac{m_1 \cdot F_p \cdot 100}{m};$$

Подставив числовые значения написанных величин,получим

$$F_p = \frac{2A_p}{M_{Mg_2P_2O_7}} = \frac{2 \cdot 30,9738}{222,5533} = 0,2783$$

F_p -гравиметрический фактори фосфора;

A_p - атомная масса фосфора, 30,9738 г;

$M_{Mg_2P_2O_7}$ -молекулярная масс магния пирофосфата 222,5533г

Подставив числовые значения написанных величин, получим:

$$\%P = \frac{0,2550 \cdot 0,2783}{1,0000} = 7,0980 \approx 7,10\%.$$

Задача 3

Раствор серной кислоты был стандартизирован осаждением SO_4^{-2} аниона из аликвотной части объемом 100 мл в виде BaSO_4 . Масса прокаленного осадка BaSO_4 равна 0,4730 г. Какова молярная концентрация серной кислоты?

Дано: $V=100$ мл BaSO_4 ; $m_1=0,4730$ г BaSO_4

Найти: $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=?$

Решение: Определим массу сульфат-иона в сульфате бария по формуле :

$$m_{\text{SO}_4^{-2}} = \frac{m_{\text{BaSO}_4} \cdot M_{\text{SO}_4^{-2}} (\text{молярмасса})}{M_{\text{BaSO}_4} (\text{молярмасса})};$$

$$m_{\text{SO}_4^{-2}} = \frac{0,4730 \cdot 96,0576}{233,3976} = 0,1947 \text{ г}$$

Аналогично определяем массу серной кислоты:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{SO}_4^{-2}} \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{молярмасса})}{M_{\text{SO}_4^{-2}} (\text{молярмасса})};$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,1947 \cdot 98,0734}{96,0576} = 0,1988 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4;$$

В 100 мл раствора содержится 0,1988 г H_2SO_4 ,

1000 мл раствора 1,988 г H_2SO_4 . Молярная концентрация, следовательно,

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{1,9880}{98,0734} = 0,0203 \text{ моль / л; } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Задача 4

Определить процентное содержание оксида кальция в абсолютно сухом известняке, если при анализе на воздушно-сухое вещество установлено содержание: 64,77% CaO ; 25,1% песок; 10,13% влаги.

Дано: $a_{\text{CaO}} = 64,77\%$; $a_{\text{SiO}_2} = 25,1\%$; $a_{\text{H}_2\text{O}} = 10,13\%$

Найти: $C_{\text{CaO}}=?$; $C_{\text{SiO}_2}=?$

Решение: Пересчет анализа на абсолютн :

$$C = \frac{a \cdot 100}{(100 - e)};$$

где, a -содержание составной части компонентов (CaO , SiO_2) во влажном образце; e -влажность образца.

$$C_{\text{CaO}} = \frac{64,77 \cdot 100}{(100 - 10,13)} = \frac{6477,00}{89,87} = 72,02\% \text{CaO};$$

$$C_{SiO_2} = \frac{25,1 \cdot 100}{(100 - 10,13)} = \frac{2510,00}{89,87} = 29,93\% SiO_2;$$

Задача 5

Навеска, равная 2,6248 г каменного угля, после высушивания до постоянной массы стало равной 2,5420 г. Сколько процентов влаги содержал образец?

Дано: $q = 2,6448\text{г}$; $q_1 = 2,5420\text{г}$

Найти: $\%_{H_2O} = ?$;

Решение: Вся навеска q г каменного угля соответствует 100% , а намунадаги $(q - q_1)$ г-масса влаги соответствует $X\%$.

Составим пропорцию:

$$\begin{aligned} q & \text{---} 100\% \\ (q - q_1) & \text{---} X\% \\ X &= \frac{(q - q_1) \cdot 100}{q}; \\ X &= \frac{(2,6448 - 2,5420) \cdot 100}{2,6448} = 3,16\% H_2O; \end{aligned}$$

Масала 6. При анализе двух проб цинковой руды в первой из них, содержащей 1,5% влаги, найдено 45,3 % цинка. Во второй, содержащий 0,67 % влаги найдено 45,7 % цинка. Будут ли эти пробы различаются по содержанию в них цинка при одинаковой влажности?

Дано: $a_1 = 45,3\% \text{ Zn}$; $b_1 = 1,5\% H_2O$; $a_2 = 45,7\% \text{ Zn}$; $b_2 = 0,67\% H_2O$;

Найти: $C_1 = ?$ $C_2 = ?$

Решение: Находим содержание цинка в пересчете на абсолютно сухое вещество:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{a_1 \cdot 100}{(100 - b_1)}; C_2 = \frac{a_2 \cdot 100}{(100 - b_2)}; \\ C_1 &= \frac{45,3 \cdot 100}{100 - 1,5} = \frac{4530}{98,5} = 45,99\% \\ C_2 &= \frac{45,7 \cdot 100}{100 - 0,67} = \frac{4570}{99,33} = 46,01\% \end{aligned}$$

Следовательно, при одинаковой влажности цинковые руды будут отличаться, хотя и незначительно, по содержанию в них цинка.

Задача 7. При анализе пробы минеральной воды сумма миллиграмм-эквивалентов (мг-экв) всех катионов составила 418,7, анионов - 416,7 , а катиона кальция 203,6. Определить эквивалент-процент кальция и погрешность ошибки в процентах.

Дано: $\sum_{K^+} = 418,7 \text{ мг-экв}$; $\sum_a = 416,7 \text{ мг-экв}$; $\sum_{Ca^{+2}} = 203,6 \text{ мг-экв}$

Найти: $\%Ca^{+2} = ?$; $D = ?$;

Решение: Сумма миллиграмм-эквивалентов катионов соответствует 100 % в пробе, а количество мг-экв Ca^{+2} соответствует X %.

Составим пропорцию:

$$418,7_{\text{мг}} - \text{экв} \text{ --- } 100 \%$$

$$203,6_{\text{мг}} - \text{экв} \text{ --- } X \%$$

$$X = \frac{203,6 \cdot 100}{418,7} = 48,63\% Ca^{+2}$$

Погрешность анализа:

$$D = \frac{(\sum_K - \sum_a)}{(\sum_K + \sum_a)} \cdot 100 = \frac{(418,7 - 416,7)}{(418,7 + 416,7)} \cdot 100 = 0,24\%$$

Задача 8. При анализе воды найдено что одна содержит $4,87 \cdot 10^{-3}$ моль/л ионов магния и $19,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л сульфат ионов. Определить содержание ионов в миллиграмм-эквивалентах.

Дано: $[Mg^{+2}] = 4,87 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[SO_4^{-2}] = 19,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Найти: $[Mg^{+2}]_{\text{мг-экв.}} = ?$ $[SO_4^{-2}]_{\text{мг-экв.}} = ?$

Решение: Миллиграмм-эквиваленты ионов Mg^{+2} и SO_4^{-2} равны:

$$[Mg^{+2}]_{\text{мг-экв}} = \frac{[Mg^{+2}]}{\mathcal{E}_{Mg^{+2}}} = \frac{4,87 \cdot 10^{-3}}{12,15} = 4,01 \cdot 10^{-4} \text{ мг-экв.};$$

$$[SO_4^{-2}]_{\text{мг-экв}} = \frac{[SO_4^{-2}]}{\mathcal{E}_{SO_4^{-2}}} = \frac{19,75 \cdot 10^{-3}}{48,03} = 4,11 \cdot 10^{-4} \text{ мг-экв.}$$

Задача 9

Вычислить количество железа в пробе, если масса весовой формы Fe_2O_3 0,2830 г. Использовать гравиметрический фактор.

Дано: $a_{Fe_2O_3} = 0,2830$ г

Найти: $q_{Fe^{+2}} = ?$

Решение: Гравиметрический фактор находим по формулам:

$$q_{Fe^{+2}} = a_{Fe_2O_3} \cdot F$$

$$F = \frac{2A_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}};$$

F-гравиметрический фактор.

$$q_{Fe} = a_{Fe_2O_3} \cdot \frac{2A_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}};$$

$$q_{Fe} = 0,2830 \cdot \frac{111,70}{159,70} = 0,1979 \text{ г Fe}$$

Задача 10. Навестка 0,8644 г технического карбоната кальция превращена в весовую форму сульфата кальция, масса которой 0,8500 г. Найти процентное содержание кальция в образце известняка.

Дано: $q_{CaCO_3} = 0,8644$ г $a_{CaSO_4} = 0,8500$ г

Найти: %Ca = ?

Решение: Находим количество кальция (в граммах) в сульфате кальция:

$$q_{Ca} = a_{CaSO_4} \cdot \frac{A_{Ca}}{M_{CaSO_4}} = 0,2502 \text{ г};$$

Процентное содержание кальция в техническом карбонате кальция находим из пропорции:

$$\begin{aligned} q_{CaCO_3} & \text{ — } 100 \% \\ q_{Ca} & \text{ — } X \% \\ X & = \frac{q_{Ca} \cdot 100}{q_{CaCO_3}} \\ X & = \frac{0,2502 \cdot 100}{0,8644} = 28,95\% \end{aligned}$$

Задача 11. При каком потенциале катода относительно насыщенного каломельного электрода относительно насыщенного каломельного электрода концентрация ртути снизится до $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л в водном растворе ртути?

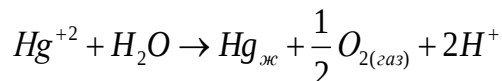
Дано: $[Hg^{+2}] = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л

Найти: $E_{\text{т.к.э. нисб.}}$ = ?

Решение: По данным справочной литературы определяем стандартный потенциал:



При пропускании тока на катоде выделяется металлическая ртуть, а на аноде кислород. Суммарную реакцию в ячейке можно представить следующим уравнением:



Потенциал катода вычислим по формуле Нернста:

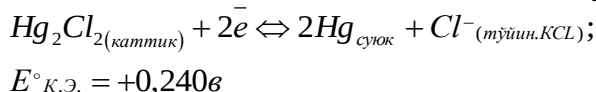
$$E = E^\circ_{Hg^{+2}/Hg} + \frac{0,059}{n} \lg [Hg^{+2}]$$

где, n-число принятых электронов.

Ёзилган катталикларнинг сон қийматларини тенгламага қўйиб ҳисоблаймиз:

$$E = 0,854 + \frac{0,059}{2} \lg 1,0 \cdot 10^{-6} = 0,854 - \frac{0,059 \cdot 6}{2} = 0,854 - 0,177 = 0,677 \text{ В}$$

Подставив числовые значения написанных величин, получим:

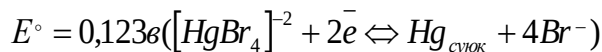


Потенциал катода относительно насыщенного каломельного электрода представляет собой разность потенциалов электродов:

$$E_{Т.К.Э.нисб} = E - E^{\circ}_{К.Э.} = 0,678 + 0,240 = 0,438\text{в}$$

Задача 12. При каком потенциале катода (относительно насыщенного каломельного электрода) концентрация ртути снизится до $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л в растворе равновесной концентрацией брома .равной 0,250 моль/л?

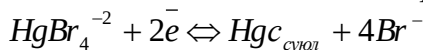
Дано: $[Hg^{+2}] = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л $[Br^{-}] = 2,5 \cdot 10^{-1}$ моль / л



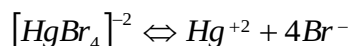
где, E° -стандартный потенциал бромид-иона ртути.

Найти: $E_{Т.К.Э.нисб.} = ?$

Решение: Потенциал катода можно вычислить по формуле Нернста:



$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[HgBr_4^{-2}]}{[Br^{-}]^4}$$



Так как при диссоциации: $[HgBr_4^{-2}] = [Hg^{+2}] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л

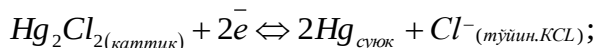
Подставив по формуле Нернста числовые значения написанных величин,получим :

$$\begin{aligned} E &= 0,223 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1,0 \cdot 10^{-6}}{(2,5 \cdot 10^{-1})^4} = 0,223 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1,0 \cdot 10^{-6}}{3,906 \cdot 10^{-3}} = 0,223 + \frac{0,059}{2} \lg 2,560 \cdot 10^{-4} = \\ &= 0,223 - \frac{0,059 \cdot 3,592}{2} = 0,223 - 0,106 = 0,117\text{в} \end{aligned}$$

Потенциал катода относительно каломельного электрода представляет собой разность потенциалов электродов:

$$E_{Т.К.Э.} = E_{\text{отн.}} - E^{\circ}_{К.Э.}$$

Потенциал насыщенного каломельного электрода по данным справочной литературы равен



$$E^{\circ}_{Т.К.Э.} = +0,24\text{в}$$

Подставляем числовые значения написанных величин в уравнение :

$$E_{Т.К.Э.нисб} = 0,117 - (+0,240) = -0,123\text{в}$$

ГЛАВА X

Практическая работа №9 Титриметрический анализ.

Количественный анализ,основанный на измерении объёмов растворов реагирующих между собой между собой веществ,называется титриметрическим.

Раствор реагента с точно известной концентрацией,используемый при титровании,называют стандартным раствором.

Титриметрические методы в зависимости от типа реакций², лежащий в основе каждого метода,подразделяются на четыре группы:нейтрализации (кисотно-основные),осадительные,комплексометрические и окислительно-восстановительные.Они отличаются друг от друга природой используемых равновесий,индикаторами,реагентами и первичными стандартами,а также способом определения эквивалентной массы.

По способу титрования различают метод прямого титрования,метод замещения и метод обратного титрования (титрование по осадку).

Титрованием называется процесс постепенного приливания титрованного раствора к раствору анализируемого вещества.При титровании употребляют не избыток реагента, а его количество,точно отвечающие уравнению реакции и химически эквивалентное количеству определяемого вещества.

Все вычисления результатов титриметрического анализа основаны именно на эквивалентности,поэтому при титровании необходимо точно установить момент наступления эквивалентности(фиксировать ее точку).Существует различные способы фиксирования точки эквивалентности в зависимости от конкретного протекающей реакции и используется метода анализа.Например,в кислотно-основном титровании чаще всего используется индикаторный способ фиксации точки эквивалентности,хотя возможны инструментальные методы (рН-метры,потенциометры и т. д.).При кислотно-основном титровании с применением индикаторов как фиксаторов точки эквивалентности”индикаторные ошибки”возникают из-за несовпадения рН в точке эквивалентности с показателем титрования рТ применяются индикатора.Если $pT > pN$, в точке эквивалентности,то ошибка вызвана избытком гидроксильных ионов и называется гидроксильной ошибкой. $[OH^-]$ – ошибка. Если $pT < pN$, в точке эквивалентности,то ошибка вызвана избытком гидроксильных ионов и называется гидроксильной.Если титруют не сильные,а слабые кислоты и основания,то говорят о кислотной ошибке (HAn) и об основной ошибке или $MeOH$. Знак ошибки также важен H^+ ошибке и HAn ошибки соответствует знак “–” минус,а OH^- - ошибке и в $MeOH$ ошибке знак “+”.В данном пособии приводят формулы для расчетов перечисленных ошибок без подробных пояснений,которые изложены в учебной литературе. .

1. Водородную ошибку титрования вычисляют в процентах по следующей формуле:

$$H^+ - \text{ошибка} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{C \cdot V_1} \cdot 100\%$$

где, рТ –показатель титрования индикатора;

С – концентрация титруемой сильной кислоты;

V_1 – объём сильной кислоты, мл;

V_2 – общий объём раствора в конце титрования, мл.

2. Гидроксильная ошибка титрования вызвана избытком гидроксильных ионов:

$$OH^- - \text{ошибка} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{C \cdot V_1} \cdot 100\%$$

3. Кислотную ошибку титрования, т.е. погрешность, обусловленную присутствием при окончании титрования неионизированных молекул неоттитрованной слабой кислоты (HAn) в растворе, вычислением по формуле,:

$$HAn - \text{ошибка} = 10^{pK-pT} \cdot 100\%$$

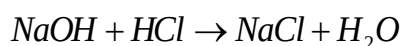
4. Щелочная ошибка титрования обусловлена присутствием при окончании титрования неионизированных молекул неоттитрованного слабого основания (MeOH),:

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

Титрование можно проводить:

а) способ прямого титрования – определяемый ион титруют раствором реагента (или наоборот).

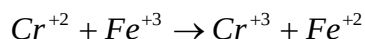
Например:



(индикатор билан)

б) способ замещения – пользуется тогда, когда определяемый ион взаимодействует непосредственно с рабочим раствором раствором или трудно определить точку эквивалентности:

Например:



При определении иона Cr^{+2} легко окисляющийся кислородом воздуха, его замещают ионами Fe^{+2} , которые легко оттитруются $KMnO_4$ в кислой среде. Количество Fe^{+2} эквивалентно замещенному Cr^{+2} .

в) Способ обратного титрования – к анализируемому раствору приливают некоторый избыток реагента, который затем оттитровывают другим реагентом:

Например:



Избыток, пролитой HCl оттитровывают раствором щелочи. Зная взятое количество HCl , рассчитывают содержание $CaCO_3$ в пробе.

Концентрация растворов в титриметрическом методе анализе чаще всего выражают через титр и нормальную концентрацию.

Титром раствора (Т) называют массу вещества x , 1 см^3 или одном миллилитре раствора. Например, выражение титр Na_2CO_3 равен 0,002731 г/мл означает, что каждый миллилитр данного раствора карбоната натрия содержит 0,002731 г Na_2CO_3 .

$$T_{Na_2CO_3} = 0,002731 \text{ г} / \text{мл}$$

Титр раствора можно вычислить по эмпирической формуле:

$$T = \frac{q}{V}; \text{ г} / \text{мл}$$

где, q – масса растворенного вещества, г;

V – объем раствора, мл.

Титром по определяемому веществу называют количество граммов определяемого вещества, оттитрованное 1 мл рабочего раствора, т.е. эквивалентное 1 мл рабочего раствора. Например,

$$T_{H_2SO_4 / NaOH} = 0,0042 \text{ г / мл}$$

Это 1 мл серной кислоты оттитровывает 0,0042 г NaOH.

Титры растворов, выраженные в граммах различных веществ, относятся друг к другу как молярные массы эквивалентов этих веществ:

$$\frac{T_{H_2SO_4 / NaOH}}{T_{H_2SO_4}} = \frac{\mathcal{E}_{NaOH}}{\mathcal{E}_{H_2SO_4}}$$

$$T_{H_2SO_4 / NaOH} = T_{H_2SO_4} \cdot \frac{\mathcal{E}_{NaOH}}{\mathcal{E}_{H_2SO_4}}$$

Раствор содержащий 1 моль эквивалентов вещества в одном кубическом дециметре или в одном литре называется нормальным раствором.

Эквивалент химический (эквивалентная масса) – количество элемента или вещества в граммах, присоединяющие или заменяющие 1,008 г водорода. При одинаковой концентрации растворов реакции идут между равными объемами их:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1} \text{ или}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}$$

Массу навески вещества можно вычислить по формуле:

$$q = \frac{C \cdot V \cdot \mathcal{E}}{1000}$$

Процентное содержание определяемого вещества в образце находим по формуле:

$$q(\%) = \frac{C \cdot V \cdot \mathcal{E}}{1000}$$

В некоторых случаях не стремятся получить раствор точно требуемой концентрации (навеску вещества не берут точно теоретически рассчитанной), а вводят понятие поправочного коэффициента.

Поправочный коэффициент К равен отношению практически взятой навески к теоретически вычисленной:

(С – нормальность приготовленного раствора,
С₁ – теоретическая нормальность: С = К · С₁).

Кислотно-основное титрование

Прямое или косвенное титрование ионов водорода или ионов гидроксидов, основанное на кислотно-основных реакциях, называется кислотно-основным. Оно находит широкое применение в практике химического анализа.

В точке эквивалентности наиболее заметное изменение рН наблюдается при титровании сильной кислоты сильным основанием или наоборот, поэтому в

кислотно-основном титровании стандартные растворы готовят из сильных кислот и оснований.

Стандартный раствор кислот HCl и H₂SO₄ можно приготовить разбавлением соответствующего объема концентрированной кислоты с последующей стандартизацией по карбонату натрия или первичному стандартному основанию.

Метод кислотно-основного титрования применяют и для определения неорганических, органических, биологических веществ обладающих кислотно-основными свойствами. Например, с помощью кислотно-основного титрования определяют карбонатную жесткость воды, различают общую, временную и постоянную жесткость.

Временной (карбонатной, устранимой) называется жесткость обусловленная содержанием в воде гидрокарбонатов кальция, магния иногда железа. Она может быть устранена кипячением:



Постоянная (некарбонатная) жесткость воды обуславливается сульфатными, фосфатными и другими растворимыми солями (кальция и магния). При кипячении ее устранить нельзя. Сумма временной и постоянной жесткости дает общую жесткость воды. Жесткость воды оценивают суммой мг/экв ионов Ca⁺², Mg⁺² в 1 литре воды; где 1 мг-экв/л воды соответствует 20,04 мг/л Ca⁺² или 12,16 мг/л ионов Mg⁺².

$$Ж_{общ} = \frac{C_{Ca^{+2}}}{20,04} + \frac{C_{Mg^{+2}}}{12,16}$$

Кривые титрования

Для построения кривых титрования необходимо уметь вычислять pH титруемого раствора в процессе титрования, где pH зависит от природы и концентрации реагирующих веществ и их продуктов.

1. Расчет значений pH при титровании сильной одноосновной кислоты сильным основанием. Начальное значение pH раствора находят из концентрации кислоты.

$$pH = -\lg[H_3O^+] \quad (1)$$

После прибавления раствора титранта концентрация кислоты меняется и до точки эквивалентности вычисляются по формуле:

$$[H_3O^+] = \frac{C_{к-та} \cdot V_{к-та} - C_{ос} \cdot V_{ос}}{V_{к-та} + V_{ос}} \quad (2)$$

$$pH = -\lg[H_3O^+]$$

В точке эквивалентности нет избытка ни кислоты, ни щелочи и pH раствора определяется диссоциацией воды:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} \quad (3)$$

После точки эквивалентности значение pH определяется избытком прилитой щелочи:

$$[OH^-] = \frac{C_{щ} \cdot V_{щ} - C_{к-та} \cdot V_{к-та}}{V_{щ} + V_{к-та}} \quad (4)$$

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

$$pH = 14 - pOH \quad (5)$$

2. Расчет значений pH при титровании слабых одноосновных кислот сильными основаниями. начальное значение pH раствора находят по следующей формуле:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{к-та} - \frac{1}{2} \lg C_{к-та} \quad (6)$$

При добавление щелочи к раствору слабой кислоты а титруемом растворе образуется буферная смесь. Общие концентрации обоих компонентов буферного раствора вычисляют по следующей формуле:

$$C_{муз} = \frac{C \cdot V_{асос}}{V_{асос} + V_{к-та}} \quad (7)$$

Концентрацию кислоты определяют по формуле (2), а pH титруемого раствора по формуле:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{к-та} - \lg \frac{C_{к-та}}{C_{муз}} \quad (8)$$

В точке эквивалентности при титровании слабых одноосновных кислот сильными основаниями кислота превращена в соль, которая гидролизуется в водном растворе, и pH вычисляют по формуле:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{к} - \frac{1}{2} \lg C_{с} \quad (9)$$

После точки эквивалентности при дальнейшем прибавлении сильного основания pH раствора рассчитывают по формуле (5).

3. Расчет значений pH при титровании слабых одноосновных оснований сильными кислотами. Начальное значение pH титруемого раствора определяют по концентрации гидроксил-иона слабого основания:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{осн} + \frac{1}{2} \lg C_{осн} \quad (9)$$

При добавление сильной кислоты к титруемому раствору слабого основания образуется буферная смесь и pH раствора до точки эквивалентности вычисляют по формуле:

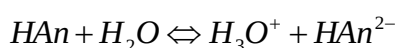
$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{осн} + \frac{1}{2} \lg \frac{C_{осн}}{C_{сольз}} \quad (10)$$

В точке эквивалентности pH титруемого раствора находят по формуле:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{око} - \frac{1}{2} \lg C_{с} \quad (11)$$

Добавление избытка сильной кислоты подавляет гидролиз образующийся при титровании соли, величину pH раствора определяют по концентрации титранта формула (2):

4. Титровании многоосновных кислот сильными основаниями. Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, и кривые титрования имеют сложный вид:



$$K_1 = \frac{[H_3O^+] \cdot [HAn^-]}{[H_2An]}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+] \cdot [An^{2-}]}{[HAn^-]}$$

Если отношение ступенчатых констант ионизации кислоты K_1/K_2 ниже 10^3 , то при вычисленных концентраций реагирующих веществ, их продуктов и величины pH нужны более строгие расчеты. Для нахождения концентрации ионов гидроксония $[H_3O^+]$ следует решить полное квадратное уравнение:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{кис-та} - [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_1(C_{кис-та} - [H_3O^+])$$

$$[H_3O^+]^2 + K_1 \cdot [H_3O^+] - K_1 \cdot C_{кис-та} = 0$$

$$[H_3O^+]_{1,2}^2 = \frac{-K_1 \pm \sqrt{(K_1)^2 - 4K_1 \cdot C_{кис-та}}}{2}$$

$[H_3O^+]$ концентрация ионов гидроксония

Концентрацию ионов гидроксония в первой точке эквивалентности находят из выражения:

$$[H_3O^+]^2 = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C_{HAn^-}}{K_1 + C_{HAn^-}}}$$

Аналогично смотрим значение pH формулы(1).

Дальнейшее прибавление титранта приводит к образованию нового буферного раствора, состоящего из неоттитрованной кислоты $[HAn^-]$ и сопряженного с ней основания анион $[An^{2-}]$.

Концентрацию аниона $[An^{2-}]$ вычисляют по формуле(4), а концентрацию $[HAn^-]$ из следующего соотношения:

$$C_{HAn^-} = \frac{V_{к-та} \cdot C_{к-та} - (C_{оо} \cdot V_{оо} + V_{к-та} \cdot C_{к-та})}{V_{ос} + V_{к-та}}$$

$[H_3O^+]$ ионининг концентрацияси куйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

$$K_2 = \frac{[H_3O^+] \cdot (C_{оос} \cdot V_{осн} + V_{к-та} \cdot C_{к-та})}{V_{асос} \cdot V_{к-та} - (C_{оос} \cdot V_{оос} + V_{к-та} \cdot C_{к-та})}$$

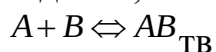
При определении второй точки эквивалентности преобладающим равновесием в титруемом растворе является реакция взаимодействия ионов An^{2-} с водой, и pH раствора определяют по формуле (9); pH раствора за второй точкой эквивалентности по избытку прибавляемого титранта сильного основания по формулам(4) и (5).

Осадительное титрование

Титриметрические методы определения веществ ионов, основанные на основанные на образовании малорастворимых соединений, называются методами

осадительного титрования. В зависимости от применения рабочих растворов при титровании методы осаждения подразделяются на аргенометрию (AgNO_3), меркурометрию (Hg_2NO_3), меркуриметрию $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

При титровании по методу осаждения осадитель берется в эквивалентном отношении. О количестве вещества судят по объему рабочего раствора, израсходованного на титрование. В общем виде реакцию, используемую в методе осаждения, можно записать так,



Константу равновесия данной реакции называют произведением растворимости (глава VI):

$$PP = [A] \cdot [B];$$

$$PPP = -\lg[A] - \lg[B];$$

$$PP = pA + pB$$

Как при кислотно-основном, так и при осадительном методе кривые титрования очень важны и необходимы в выборе индикатора, а в расчетах ошибок титрования. Кроме того, они служат количественной характеристикой процесса титрования.

Кривая осадительного титрования представляет собой графическую зависимость pA (отрицательный логарифм концентрации катиона) или pB (отрицательный логарифм концентрации аниона) от объема V (в миллиметрах прилитого титранта). Для построения кривой титрования необходимо знать концентрации катиона и аниона в каждый момент титрования, используя основные положения теории растворимости осадков. До точки эквивалентности концентрация вещества $[A]$:

$$[A] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} + \frac{PP}{[B]}$$

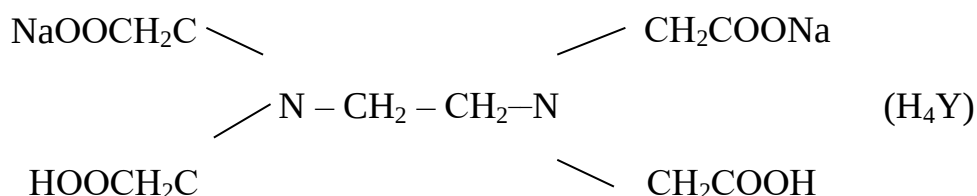
После точки эквивалентности в растворе присутствует избыток титранта $[B]$ концентрация которого:

$$[B] = \frac{C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} + \frac{PP}{[B]}$$

В точке эквивалентности $[A] = [B] = \sqrt{PP}$

Комплексонометрическое титрование.

Титриметрические методы анализа основанные на реакциях комплексообразования, называются комплексонометрическими. Многие ионы металлов, за исключением катионов щелочных металлов, можно определить комплексонометрически. При этом титрование можно поддерживать постоянство pH титруемого раствора, используя подходящую буферную смесь. Определяемый ион металла титруют стандартным раствором комплексообразующего агента соответствующим индикатором на данный ион. Важнейшим титрантом в комплексонометрическом титровании является этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА):



1. ЭДТА образует прочные комплексы с ионами многих металлов (Ag^+ , Al^{+3} , Ba^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cd^{+2} , Fe^{+2} , La^{+3} , Ce^{+3} , Co^{+2} и др.);

2. ЭДТА с ионами металлов всегда взаимодействует в молярном соотношении 1:1;

3. ЭДТА может быть гексадентатным лигандом, образуя координационные связи с помощью 4 карбоксильных групп и 2 атомов азота;

4. Все комплексы ЭДТА растворимы в воде, большинство из них бесцветны или слабоокрашенные.

Для титрования чаще всего используется хорошо растворимая в воде двунариевая соль ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$).

Кривые комплексометрического титрования представляют собой графическую зависимость отрицательного логарифма концентрации иона металла (pM) от объема приливаемого титранта (V). При построении кривой несколько усложняется вычисление pM .

Для построения кривой титрования иона металла с ЭДТА воспользуемся значением:

$$\alpha_4 = \frac{[\text{Y}^{-4}]}{C}$$

где C - общая концентрация незакомплексированной ЭДТА, которая выражается следующим образом.

$$C = [\text{Y}^{-4}] + [\text{HY}^{-3}] + [\text{H}_2\text{Y}^{-2}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-1}] + [\text{H}_4\text{Y}]$$

α_4 - доля низкокомплексированного реагента, существующий в виде Y^{-4} ;

$$\alpha_4 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{[\text{H}^+]^4 + K_1[\text{H}^+]^3 + K_1 \cdot K_2[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3[\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

где $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ константы диссоциации -ЭДТА.

Количество доли незакомплексированных ионов от общей концентрации всех форм ЭДТА, содержащий ион титруемого металла можно вычислить с помощью:

$$\beta = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 \cdot K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4[\text{NH}_3]^4}$$

K_{MY}^{11} - условная константа, характеризующаяся другие равновесное состояние титруемого вещества:

$$K_{MY}^{11} = \alpha_4 \cdot \beta \cdot K_{MY}$$

Окислительно-восстановительное титрование

В основе данного метода лежат окислительно-восстановительные реакции, протекающую между реагирующими веществами и его название происходит от названия используемого в реакции окислителя, например, перманганатометрия (рабочий раствор KMnO_4 – окислитель), бихроматометрия (окислитель – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), броматометрия (окислитель – KBrO_3), ванадатометрия (NH_4VO_3), цериметрия Ce(IV) и др.

Для обнаружения конечной (эквивалентной) точки ОВТ используют визуальные индикаторы и потенциометрические методы.

Электродвижающая сила (э.д.с.) – равна разности между величиной потенциала окислителя и величиной потенциала восстановителя:

$$\text{Э.Д.С.} = E_{\text{оксид.}} - E_{\text{восст.}}$$

По формуле Нернста, выражающей зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от температуры, концентрации раствора, pH среды, от концентрации, от температуры.:

$$E = E^0 + \frac{T \cdot R}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{оксид.форма}]}{[\text{кайт.форма}]}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{оксид.форма}]}{[\text{кайт.форма}]}$$

где E^0 – стандартный ОВ потенциал пары;

n – число принятых и отданных число электронов;

F – число Фарадея;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

В любой момент точке эквивалентности потенциал системы находим следующим образом:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{кайт.форма}]}{[\text{оксид.форма}]}$$

В точке эквивалентности потенциал системы находим следующим образом:

$$E = \frac{vE^0_{\text{оксидовчи}} + aE^0_{\text{кайтатувчи}}}{a + v}$$

где $E^0_{\text{оксидовчи}}$, $E^0_{\text{кайтатувчи}}$ – стандарт потенциалы окислителя и восстановителя;

a, v – стехиометрические коэффициенты при них.

Практическая работа №9

Задачи по титриметрическому анализу.

Задача 1. Вычислить для 0,1135 н хлороводородной кислоты титр раствора и титр по оксиду кальция.

Дано: $C_{\text{HCl}} = 0,1135$ моль/л

Найти: $T_{\text{HCl}} = ?$; $T_{\text{HCl/CaO}} = ?$

Решение:

$$T_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot \vartheta_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{0,1135 \cdot 36,4609}{1000} = 0,0041382 / \text{мл}$$

Титр по определяемому веществу можно вычислить по формуле:

$$T_{HCl/CaO} = \frac{C_{HCl} \cdot \mathcal{E}_{CaO}}{1000};$$

$$\mathcal{E}_{CaO} = \frac{M_{CaO}}{n};$$

где, n - число эквивалентов кислорода

$$\mathcal{E}_{CaO} = \frac{56,0794}{2} = 28,0397 \text{ г};$$

$$\text{Отсюда, } T_{HCl/CaO} = \frac{0,1135 \cdot 28,0397}{1000} = 0,003182 \text{ г / мл}$$

Задача 2. Чему равен титр раствора серной кислоты, если для получения 3 литра этого раствора взято 25 мл серной кислоты, плотность 1,515 (61,54%)?

Дано: $V=3 \text{ л } H_2SO_4$; $V_1=25 \text{ л } H_2SO_4$; $d_1=1,515 \text{ г/см}^3 H_2SO_4$; $C_1=65,54\% H_2SO_4$

Найти: $T_{H_2SO_4}=?$

Решение: $m=d_1 V_1$

$m=1,515 \cdot 25=37,875 \text{ г } H_2SO_4$ масса раствора.

Известно, что концентрация H_2SO_4 в данном растворе равно 61,54% :

100 г H_2SO_4 раствора 61,54 г содержит безводной H_2SO_4 ,

37,875 г H_2SO_4 раствора q г безводный.

$$q = \frac{37,875 \cdot 61,54}{100} = 23,31 \text{ г } H_2SO_4$$

$$T_{H_2SO_4} = \frac{q}{V} = \frac{23,31}{3000} = 0,007769 \text{ г / мл}$$

Задача 3. Какому объему точно 0,1 н раствора хлороводородной кислоты соответствует 21 мл раствора гидроксида натрия? $K=0,950$

Дано: $C_1=0,1 \text{ н } HCl$; $C_2=0,1 \text{ н } NaOH$; $V_2=21 \text{ мл}$; $K=0,950$

Найти: $V_1=?$

Решение: Уточняем концентрацию гидроксида натрия по формуле:

$$C_1^2 = K C_2;$$

$$C_1^2 = 0,950 \cdot 0,1 = 0,0950 \text{ н } NaOH$$

Рассчитываем объем по формуле:

$$\frac{C_1}{C_1^2} = \frac{V_2}{V_1};$$

$$V_1 = \frac{C_1^2 V_2}{C_1} = \frac{0,0950 \cdot 21}{0,1} = 19,95 \text{ мл } HCl$$

Задача 4. Сколько воды нужно добавить к 725 мл 0,2260 н раствора гидроксида натрия, чтобы получить 0,2000 н раствор?

Дано: $C_1=0,2260 \text{ н } NaOH$; $C_2=0,2000 \text{ н } NaOH$; $V_1=725 \text{ мл } NaOH$

Найти: $V_{H_2O}=?$

Решение: Из соотношения концентрации $\left(\frac{C_1}{C_2} = \frac{V_2}{V_1} \right)$ находим V_2 :

$$V_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_2} = \frac{725 \cdot 0,2260}{0,2000} = 819,25 \text{ мл NaOH}$$

$$V_{H_2O} = V_2 - V_1 = 819,25 - 725 = 94,25 \text{ мл } H_2O$$

Задача 5. Чему равна величина эквивалента серной кислоты в реакциях: полной нейтрализации, неполной нейтрализации, восстановления до сероводорода?

Дано: $M_{H_2SO_4} = 98,08 \text{ г}$

Найти: $\mathcal{E}_1 = ?$; $\mathcal{E}_2 = ?$; $\mathcal{E}_3 = ?$

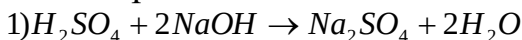
Решение: Рассчитываем эквивалент:

$$\mathcal{E}_{1-2} = \frac{M_{H_2SO_4}}{n}$$

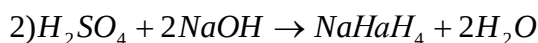
где, n-число обменивающихся в реакции H^+ -ионов;

$$\mathcal{E}_3 = \frac{M_{H_2SO_4}}{n}$$

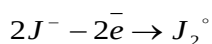
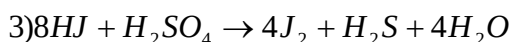
где, n-число принятых электронов



$$\mathcal{E}_1 = \frac{98,08}{2} = 49,04 \text{ г}$$

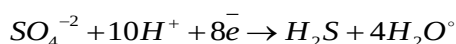


$$\mathcal{E}_2 = \frac{98,08}{1} = 98,08 \text{ г}$$

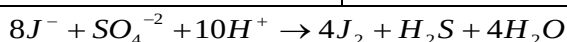


4

восстановитель



1 окислитель



$$\mathcal{E}_3 = \frac{M_{H_2SO_4}}{n} = \frac{98,08}{8} = 12,26 \text{ г}$$

Задача 6. Вода, вылитая из пипетки емкостью 25 мл при температуре 16°C имеет массу 24,9820 г. Найти поправку к объему.

Дано: $V = 25 \text{ мл}$; $m = 24,9820 \text{ г } H_2O$; $t = 16^\circ\text{C}$

Найти: $K = ?$ поправочный

Решение: По данным справочной литературы при 16°C масса 1 л воды равняется 998,97 г. Тогда при емкости 25 мл масса воды $m_1 \text{ г}$.

$$m_1 = \frac{998,97 \cdot 25}{1000} = 24,9742 \text{ г}$$

Поправку к объему рассчитываем:

$$m - m_1 = 24,9820 - 24,9742 = 0,0078 \approx 0,008 \text{ г}$$

При нормальных условиях $0,008 \text{ г}$ суз $0,008 \text{ мл}$..

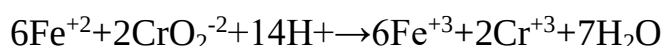
Практическая работа № 10

Тема: Задачи по потенциометрическому анализу

Теоретическая часть

Определение процентной концентрации ионов железа (II) методом потенциометрии осуществляется в кислой среде титрованием с помощью стандартного раствора бихромата калия.

На основе титрования лежит следующая реакция:



Потенциал индикаторного электрода функционально связан с концентрацией ионов водорода. Водородный электрод, получаемый погруженным платиновый пластинки, покрытой платиновой чернью, с насыщенный газообразным водородом кислый раствор, находится в равновесии с ионами водорода.

Практический расчёт работы :

При пользовании каломельным электродом, потенциал которого ($E_{\text{кал}}$) известен, значения E_x исследуемого раствора вычисляют по формуле:

$$E_x = E_{\text{кал}} - E_{\text{н}}$$

Из анализируемых растворов H_2SO_4 и FeSO_4 берем V объём и наливаем в мерную колбу. Разбавляем дистиллированной водой до метки водой и хорошо перемешиваем. С помощью пипетки берем 10мл FeSO_4 и наливаем в стакан, затем в стакан наливаем 10-15мл 10% ный раствор H_2SO_4 . Бюретку наполняем с 0,1н раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В стакан погружаем сначала платиновый электрод, а потом хлор серебряный электрод с помощью мостика и начинаем титрование. В процессе титрования каждый раз после добавления 0,5 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, записываем изменение значения показания стрелки гальванометра. Приближение в точки эквивалентности значение потенциала резко изменяется, а после точки эквивалентности изменение значения потенциала замедляется. Когда значение потенциала начинает меняться медленно при 0,1-0,05 останавливаем титрование. Заполняем таблицу значениями полученные во время опыта.

Таблица

	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
E								

На основании значений в таблице рисуем кривую титрования. Она бывает в двух видах:

Дифференциальная

Рис.4. Дифференциальная кривая. Зависимость V_X от концентрации $FeSO_4$.
Таблица 8

$\Delta V = V_2 - V_1$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
$\Delta E = E_2 - E_1$						
$\Delta E / \Delta V$						

Интегральная: Интегральная кривая. Зависимость V_X от концентрации $FeSO_4$.

С помощью кривой титрования определим объём (V_X).

Практическая работа № 11

Тема: Задачи по кондуктометрическому анализу

Теоретическая часть

Метод кондуктометрического высокочастотного титрования уступает по избирательности и потенциометрическому и полярографическому методам. По чувствительности высокочастотное титрование несколько уступает обычному кондуктометрическому.

Основные преимущества применения высокочастотного титрования следующие:

- а) отсутствует контакт металлических электродов с исследуемым раствором. Это исключает поляризационное и каталитическое влияние материалов электродов на химические реакции, что дает возможность работать в агрессивных средах, избавляет от необходимости применять платину;
- б) выделяющиеся в ходе реакции на внутренней стенке ячейки осадки не препятствуют прохождению через раствор высокочастотного тока, что делает возможным точное установление конечной точки титрования;
- в) титрование можно проводить не только в водных, но и в неводных средах, что используется при контроле синтеза органических веществ

Кондуктометрический анализ

Кондуктометрический анализ проводится в 2х вариантах:

1. Прямая кондуктометрия.
2. Кондуктометрическое титрование.

Прямая кондуктометрия. Здесь определяют электропроводность анализируемого раствора по графику и находят его концентрацию (рис.8).с от концентрации C (схема Кольрауша). Для этого готовят стандартные растворы электролита, кондуктометрический метод анализа не является специфичным, т.е. κ , его электропроводность определяется суммой электропроводностей всех ионов, находящихся в растворе. Поэтому даже наличие малейших примесей искажает результаты. а затем вычислять по СИ системе тем не менее методом прямого кондуктометрического метода анализа можно измерять градуированный график в координатах κ строят

$$\kappa = f(C),$$

Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости удельной электропроводности κ с C . Несмотря на высокую точность и простоту, кондуктометрический метод анализа не нашел большого распространения в аналитической практике. Это связано с тем, что

1. Константу диссоциации ($K_{\text{дисс}}$) слабого электролита.
 2. Произведение растворимости (ПР) малорастворимых соединений.
 3. Константу нестойкости ($K_{\text{нест}}$) комплексных соединений.)..
- Электрохимические показатели растворов
5. pH растворов кислот и оснований.

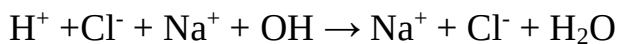
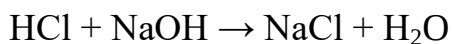
Несомненным достоинством метода является возможность его использования для целей автоматизации контроля в различных непрерывных химических производствах.

Кондуктометрическое титрование. При сливании 2-х растворов в результате протекающей химической реакции изменяется ионный состав раствора, и, следовательно, его электропроводность. Измеряя электропроводность раствора при титровании можно найти эквивалентную точку. Посторонние ионы в этом случае являются фоном и не оказывают влияния на результат анализа. Точка эквивалентности будет выглядеть тем отчетливее, чем заметнее разница между электропроводностями титруемого раствора и титранта. Рассмотрим несколько случаев.

Практический расчёт работы :

Титрование сильной кислоты сильным основанием

В качестве сильной кислоты возьмем соляную кислоту, а в качестве сильного основания – гидроксид натрия. Реакция протекает по уравнению:



Группы OH^- связывают ионы H^+ в малодиссоциируемую молекулу воды (H_2O). Ионы хлора будут безучастными свидетелями протекающей реакции. Согласно реакции в ходе титрования ионы H^+ меняются на ионы Na^+ . С численными значениями эквивалентных электропроводностей ионов при бесконечном разведении равны:°. При 25

$$(\text{H}^+) = 36,2 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 (\text{Na}^+ / \text{кг-экв}^+) = 3,9 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 / \text{кг-экв}$$

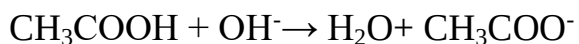
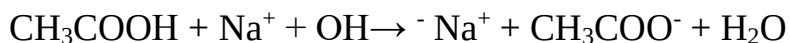
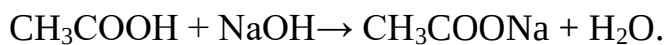
Таким образом, электропроводность раствора при титровании уменьшается (рис.9.). После точки эквивалентности в растворе начинается накопление ионов OH^- , значение эквивалентной электропроводности ионов OH^- при бесконечном разведении равно: $\text{OH}^- = 205 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 / \text{кг-экв}$

Так как эквивалентная электропроводность ионов OH^- при бесконечном разведении велика, то электропроводность раствора начинает резко увеличиваться. Точка эквивалентности не всегда может быть выражена столь ярко, как на рисунке, она может быть размыта, в этом случае к кривой титрования следует провести касательные, их пересечение и даст точку эквивалентности (См. рис.9). Расчет проводят по закону эквивалентов:

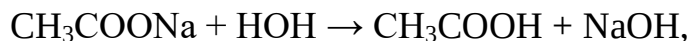
$$V_1 N_1 = N_2 V_2 \quad (13)$$

Титрование слабой кислоты сильным основанием

Титрование слабой кислоты сильным основанием рассмотрим на примере титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия, при этом протекают реакции:



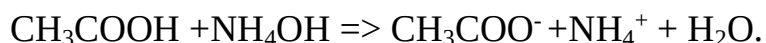
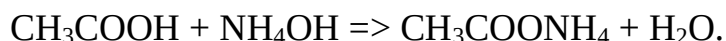
В результате титрования образуется ацетат натрия, то есть соль, которая подвержена гидролизу:



Кроме того, присутствие CH_3COONa способствует уменьшению диссоциации слабой кислоты (буферное действие). Эти противоположные эффекты дают кривые с минимумом, положение которого зависит как от концентрации, так и от силы кислоты.

Титрование слабой кислоты слабым основанием

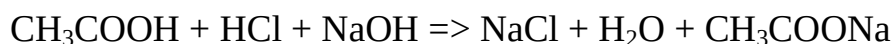
Титрование слабой кислоты сильным основанием рассмотрим на примере титрования уксусной кислоты гидроксидом аммония:



Т. к. концентрация ионов водорода очень мала, то наклон будет небольшой до точки эквивалентности. Также мала концентрация ионов гидроксила вследствие малой диссоциации раствора NH_4OH . Поэтому после точки эквивалентности резкого возрастания кривой наблюдаться не будет. Этот случай практически не используется из-за размытости точки эквивалентности.

Титрование смеси сильной и слабой кислот сильным основанием

В качестве сильной кислоты выступает соляная кислота, а слабой является уксусная. Титрование проводится раствором щелочи. Реакция протекает по уравнению:

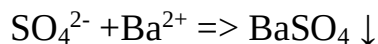
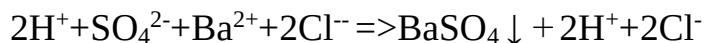
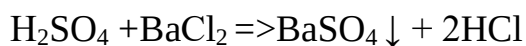


В этом случае ход кривой изменяется и на кривой титрования наблюдается 2 точки — эквивалентности: первая точка будет соответствовать титрованию сильной кислоты (соляной),- вторая — слабой (уксусной). Объем, пошедший на титрование слабой кислоты, определяется по формуле:

$$V_1 = V(\text{HCl}); V(\text{CH}_3\text{COOH}) = V_2 - V(\text{HCl}) \quad (14)$$

Титрование соли солью, сопровождающееся образованием осадка.

Проведем титрование серной кислоты раствором хлорида бария, при этом в осадок выпадет сульфат бария. Реакция протекает по уравнению:



Подвижности ионов водорода и бария составляют:

$$(\text{H}^+) = 35,0 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^2/\text{кг-экв}$$

$$(\text{Ba}^{2+}) = 4,2 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^2/\text{кг-экв}.$$

На рис.13. представлен график титрования по реакции, когда в ходе реакции образуется осадок.

Можно титровать соль солью. В этом случае эквивалентные электропроводности ионов не сильно отличаются друг от друга, то точка эквивалентности будет размыта

Титрование находит широкое применение при анализе кислот, оснований их смесей, солей по методу осаждения, комплексообразования. Кондуктометрическое титрование тоже использует схему Кольрауша, только вместо ячейки используется стакан, куда наливают титруемое вещество и опускают жестко закрепленные Pt электроды, чтобы в течение опыта не изменялось сопротивление электродов, а, следовательно, оставалась постоянной величина l/S . При титровании раствор должен перемешиваться, поэтому используют магнитную мешалку. Кондуктометрическое титрование используют тогда, когда невозможно пользоваться индикатором. Метод обуславливается:

1. точен;
2. объективен;
3. можно титровать мутные растворы;
4. можно определять одновременно несколько веществ;
5. можно титровать в автоматическом режиме.

Тема: Задачи по вольтамперометрическому анализу

Теоретическая часть

В инверсионной вольтамперометрии в качестве индикаторных электродов используют стационарные микроэлектроды различных типов. Этот метод применяют для определения веществ в разбавленных (10^{-9} — 10^{-6} моль/л и менее) растворах. Процесс анализа состоит из двух основных стадий: концентрирование (накопление) определяемого вещества и последующее электрохимическое растворение концентрата.

Чаще применяют электрохимическое накопление при постоянном потенциале, который выбирают в области площадки потенциалов предельного тока для обеспечения высокой скорости электродной реакции. Для ускорения электролиза раствор при этом перемешивают. Накопление проводят в течение определенного времени. Время накопления зависит от концентрации вещества в анализируемом растворе и составляет от 15—60 с до нескольких минут для растворов концентрацией 10^{-8} — 10^{-6} моль/л.

В результате электролиза на поверхности твердого или ртутного электрода происходит концентрирование определяемого вещества в виде амальгамы или пленки малорастворимого соединения. После окончания концентрирования выделенную на электроде часть вещества электрохимически окисляют. При этом изменяют потенциал электрода линейно во времени от потенциала накопления ($E_{\text{нак}}$) в сторону менее отрицательных потенциалов, регистрируя зависимость силы тока растворения от потенциала. Получающаяся вольтамперная кривая имеет вид пика, положение которого на оси потенциалов характеризует природу вещества, а высота пропорциональна концентрации вещества в растворе. Метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять несколько веществ в одном растворе. Так, если проводить накопление при потенциале

электроосаждения наиболее отрицательного компонента ($E_{\text{э}}$), то происходит одновременное концентрирование нескольких компонентов. При растворе-

нии получается несколько пиков, высота которых ($h_{\text{п}}$) пропорциональна содержанию каждого компонента в анализируемом растворе.

Практический расчёт работы :

Кроме электрохимического концентрирования в последнее время в инверсионной вольтамперометрии успешно используется адсорбционное концентрирование определяемого компонента на поверхности рабочего электрода с последующей регистрацией кривых восстановления (или окисления)

концентрата. Таким образом проводят концентрирование и последующее определение координационных соединений металлов с органическими лигандами, а также многих органических соединений.

В качестве индикаторных электродов используют те же электроды, что и при электрохимическом концентрировании. Часто при этом способе концентрирования в анализируемый раствор вводят поверхностно-активные (но электрохимически неактивные) вещества. 1 — накопление при $E_{\text{э}} = \text{const}$ (масштаб тока I_k увеличен на несколько порядков); 2 — растворение (окисление). Стадию адсорбционного электролитического накопления (концентрирования) выполняют, контролируя время накопления и потенциал индикаторного электрода. Возможно проведение и неэлектролитического адсорбционного концентрирования.

Регистрацию вольтамперограммы полученного продукта осуществляют при быстрой и медленной развертках потенциала, а также с использованием дифференциального импульсного и переменноточковых режимов.

Особый интерес для аналитиков представляют способы адсорбционного концентрирования с применением электродов с модифицированной поверхностью индикаторного электрода. Закрепление на поверхности химически активных веществ (полимерной пленки, функциональных групп, ферментов и т.п.) позволяет повысить селективность адсорбционного накопления, а также существенно улучшить метрологические характеристики анализа. Использование инверсионной вольтамперометрии с адсорбционным концентрированием в ряде случаев позволяет проводить определения при времени концентрирования 2—3 мин при концентрациях определяемых компонентов 10^{-9} — 10^{-8} моль/л с относительной погрешностью, не превышающей 0,1.

Наиболее часто инверсионная вольтамперометрия используется для определения ионов металлов. Для определения элементов менее благородных, чем ртуть, используют стационарные ртутные капельные или пленочные электроды различных конструкций. Для пленочных электродов в качестве подложки используют некоторые металлы (серебро, платину, золото) или углеродные материалы (графит, стеклоуглерод, углесталл, пиролитический графит), модифицированные ртутью. Для формирования ртутного пленочного электрода в анализируемый раствор вводят некоторое количество соли ртути(II). Ртутно-графитовые пленочные электроды обладают рядом преимуществ: простотой получения воспроизводимой ртутной поверхности, возможностью применения в анализе многокомпонентных смесей, высокой чувствительностью и разрешающей способностью. При определении самой ртути и благородных металлов (серебра, золота и др.) в качестве индикаторных используют электроды

из углеродных материалов. Для определения мышьяка(III) и селена(IV) применяют золотографитовые электроды. Благодаря возможности определения низких концентраций инверсионная вольтамперометрия широко используется в анализе природных объектов и особо чистых веществ. Относительное стандартное отклонение большинства инверсионных методик анализа составляет 0,05—0,20. Согласно данному методу концентрирование обычно проводят путем электролиза в потенциостатических условиях (при контролируемом потенциале), а растворение концентрата — в гальваностатических условиях (при контролируемом токе) или путем химического растворения (вследствие наличия кислорода и ионов ртути(II) в исследуемом растворе и др.).

Аналитическим сигналом является *переходное время* — время от начала растворения до скачка потенциала, вызванного другой электрохимической реакцией. Инверсионная хронопотенциометрия и инверсионная вольтамперометрия характеризуются низкими ($\leq 10^{-8}$ моль/л) пределами обнаружения, высокой степенью автоматизации и некоторыми другими достоинствами.

Амперометрическое титрование

В процессе развития полярографического (вольтамперометрического) метода был разработан физико-химический метод титриметрического анализа, названный методом амперометрического титрования. Он основан на измерении предельного (диффузионного) тока, изменяющегося при титровании вследствие изменения концентрации определяемого вещества или титранта. Амперометрическое титрование может быть осуществлено в том случае, если хотя бы один из компонентов химической реакции окисляется или восстанавливается на микроэлектроде в доступной области потенциалов, т.е. является электрохимически активным. Протекающий через электролитическую ячейку предельный (диффузионный) ток при определенном значении потенциала микроэлектрода является параметром, по изменению которого следят за ходом титрования. В связи с этим амперометрическое титрование, с одной стороны, является вариантом вольтамперометрии, а с другой стороны — титриметрическим методом.

Для осуществления амперометрического титрования с одним поляризованным электродом используют двухэлектродные ячейки, в которых микроэлектрод служит индикаторным, а другой электрод (макроэлектрод) — электродом сравнения и вспомогательным электродом. Принципиальная схема установки для амперометрического титрования не отличается от схемы установки для полярографии постоянного тока.

Практический расчёт работы :

В качестве примера рассмотрим титрование вещества А с использованием реакции осаждения титрантом, который является электрохимически неактивным. К ячейке прикладывают внешнее напряжение, обеспечивающее значение потенциала микроэлектрода в области диффузионного тока (например, потенциал E_1 , и добавляют титрант, измеряя предельный ток после добавления каждой порции титранта. Значения диффузионного тока будут уменьшаться, оставаясь каждый раз пропорциональными концентрации вещества А в растворе до тех пор, пока вещество А не будет осаждено. Дальнейшее добавление титранта не вызовет в данном случае изменений силы тока. Зависимость I_d от объема титранта выражается кривой с двумя линейными участками, пересекающимися в точке, соответствующей эквивалентному количеству реагирующих частиц. Для амперометрического титрования используют различные типы химических реакций: осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования. Проведение амперометрического титрования требует знания электрохимических характеристик веществ, участвующих в реакции при титровании (в том числе и продуктов реакции). Поэтому разработка методик амперометрического титрования в общем случае начинается с получения вольтамперных кривых компонентов химической реакции. Эти кривые получают в тех же условиях, в которых затем будут проводить титрование (тот же индикаторный электрод, фоновый электролит, рН раствора).

Таким образом, для проведения амперометрического титрования следует выбрать химическую реакцию и материал электрода, сообщить этому электроду потенциал, отвечающий области предельного тока того вещества, которое участвует в электродном процессе и концентрация которого меняется в процессе титрования. При этом следует иметь в виду, что определяемое вещество может быть электрохимически неактивным, если электрохимически активным является титрант или продукт реакции. Последнее выгодно отличает амперометрическое титрование от полярографии (вольтамперометрии).

В качестве индикаторных электродов при проведении амперометрического титрования с одним поляризованным электродом используют чаще всего электроды двух типов: ртутный капающий и платиновый вращающийся. В последнее время все шире начинают использовать микроэлектроды из углеродных материалов: графитовые, углесталловые и стеклоуглеродные. Для уменьшения пористости и повышения воспроизводимости измерений графитовые электроды пропитывают (импрегнируют) воском, парафином, силиконовым маслом и другими

веществами, а поверхность электродов из углесталла и стеклоуглерода шлифуют и полируют. Выбор материала электрода определяется, прежде всего, тем, какой электродной реакцией воспользуются при амперометрическом титровании — реакцией окисления или реакцией восстановления.

Амперометрическое титрование наиболее часто проводят в водных растворах, в которых электродные процессы ограничены в катодной области выделением водорода, а в анодной области — выделением кислорода или окислением самого материала электрода. Другие электродные реакции восстановления и окисления можно осуществить, если они происходят при потенциалах, ограниченных этими процессами.

На платине водород выделяется при потенциалах, близких к равновесным. В кислых растворах выделение водорода на платине происходит при катодных потенциалах, близких к нулю, в щелочных — при потенциалах около $-0,6$ В. Выделение водорода на ртути происходит при более отрицательных потенциалах, чем равновесные значения, т.е. водород на ртути выделяется с большим перенапряжением. В слабокислых растворах разряд ионов H_3O^+ начинается при потенциалах около -1 В, а в нейтральных и щелочных растворах выделение водорода происходит при более отрицательных значениях. В анодной области потенциалов использование ртутного электрода ограничено вследствие анодного окисления ртути.

Таким образом, платиновый электрод может быть использован преимущественно для осуществления электродных реакций окисления неорганических и органических соединений. На платине можно также проводить восстановление сильных окислителей. Ртутный капающий электрод используют главным образом при восстановлении органических и неорганических веществ.

Наглядное представление о том, какой электрод целесообразно выбрать для электродной реакции, дают вольтамперные кривые. На рис. 7.28 приведены вольтамперные кривые для 1 М раствора серной кислоты, полученные на ртутном капающем (1), вращающемся платиновом (2) и импрегнированном графитовом (3) электродах. На платиновом электроде возможны катодные процессы при положительных значениях потенциала и анодные процессы в той же области потенциалов. Графитовый электрод можно использовать для проведения как процессов анодного окисления, так и процессов катодного восстановления. Следовательно, эти электроды не заменяют, а взаимно дополняют друг друга. Их использование позволяет значительно расширить диапазон потенциалов, при которых можно проводить амперометрическое титрование.

Для того чтобы осуществить амперометрическое титрование, основанное на той или иной электрохимической реакции, следует прежде всего установить,

в какой области потенциалов — положительной или отрицательной — протекает данная реакция. В соответствии с областью потенциалов следует выбрать материал индикаторного электрода (ртуть, платина или графит), а затем установить потенциал, при котором необходимо проводить титрование.

Амперометрическое титрование следует проводить при потенциале индикаторного электрода, соответствующем области предельного (диффузионного) тока электрохимически активного компонента. В общем случае потенциал индикаторного электрода выбирают по экспериментально полученным вольтамперным кривым для всех электрохимически активных веществ.

Если титрование предполагается проводить с ртутным капающим электродом, то для выбора потенциала электрода можно воспользоваться потенциалами полуволн. Для установления необходимого потенциала следует выбрать его значение на 0,2—0,3 В отрицательнее, чем указанный в справочнике потенциал полуволны. При этом следует учитывать состав исследуемого раствора (фон, наличие примесей, pH и др.), так как при выбранном потенциале может происходить электродная реакция какой-либо примеси или другие процессы.

При использовании вращающихся твердых индикаторных электродов потенциал электрода выбирают экспериментально в соответствии с вольтамперными кривыми.

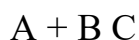
Рассмотрим, какие факторы будут влиять на измеряемый в процессе титрования диффузионный ток ($I_d = KC$).

Выражение для коэффициента пропорциональности K зависит от того, на каком индикаторном электроде измеряется диффузионный ток — на ртутном капающем или твердом вращающемся.

Для получения воспроизводимых результатов измерений при титровании необходимо, чтобы температура существенно не изменялась, а состав и концентрация фона были более или менее постоянными. В случае твердых электродов, кроме того, следует поддерживать постоянную скорость вращения этих электродов. Установлено, что при скорости вращения 500—800 об/мин толщина диффузионного слоя δ имеет практически постоянное значение. Амперометрическое титрование с твердыми электродами предпочтительнее, поскольку при использовании ртутного капающего электрода необходимо выждать некоторое время, отключив перемешивание, после добавления каждой порции титранта, что значительно увеличивает время анализа. Конечно, следует учитывать и токсичность металлической ртути.

Форма кривых амперометрического титрования зависит от потенциала индикаторного электрода, а также от того, какие участники химической реакции проявляют электрохимическую активность.

Пусть протекает химическая реакция



где А — определяемое (титруемое) вещество; В — титрант; С — продукт реакции.

Взаимосвязь между вольтамперными кривыми, потенциалом индикаторного электрода и возможными кривыми титрования представлена на рис. 7.29.

Если на электроде электрохимически реагирует определяемое вещество А, а титрант В и продукт реакции С электрохимически неактивны, то с самого начала будет измеряться предельный ток, который в процессе титрования уменьшается вследствие понижения концентрации определяемого вещества. В таком случае кривая титрования будет иметь вид, изображенный на рис. 7.29, а. Вблизи конечной точки титрования $V_{к.т.т}$ кривая имеет характерный изгиб, наличие которого обусловлено обратимостью химической реакции. Чаще всего такой «размытый» вид кривой амперометрического титрования наблюдается в случае реакций осаждения (неполное связывание определяемого вещества вследствие некоторой растворимости осадка) и комплексообразования (образование не очень прочного комплекса). Подобное явление может наблюдаться и при получении кривых амперометрического титрования других типов. Конечную точку титрования находят как точку пересечения линейных участков кривой титрования.

Если необходимо оттитровать амперометрически вещество, которое не восстанавливается и не окисляется в доступной (для выбранного индикаторного электрода) области потенциалов, то следует использовать электрохимически активный титрант. Тогда кривая титрования будет иметь форму, приведенную на рис. 7.29, б. До тех пор пока титрант будет расходоваться на взаимодействие с определяемым веществом, регистрируемый ток не будет меняться (остаточный ток). После завершения химической реакции и появления избытка титранта он будет реагировать на электроде, вызывая увеличение тока. Примером может служить титрование ионов магния(II) или бериллия(II) раствором оксихинолина на ртутном каплюющем электроде при $-1,6$ В. Титрование указанного типа называют амперометрическим титрованием по току титранта. Оно наиболее удобно и часто используется в аналитической практике.

Кривые титрования иной формы получаются, если при выбранном потенциале на индикаторном электроде реагируют и определяемое вещество, и титрант. При этом возможны два случая.

1. Определяемое вещество и титрант участвуют в электродной реакции одного типа, т.е. при заданном значении потенциала электрода оба вещества окисляются или восстанавливаются на электроде. Кривая титрования в этом случае характеризуется уменьшением диффузионного тока с самого начала титрования. Сила тока достигает минимального значения в конечной точке титрования, а затем возрастает после добавления избытка титранта (рис. 7.29, в). Такая кривая получается, например, при амперометрическом титровании

ионов свинца(II) раствором хромата калия с ртутным капаящим электродом при потенциале $-1,0$ В (относительно насыщенного каломельного электрода).

В этом случае на индикаторном электроде будут восстанавливаться как ионы свинца(II), так и хромат-ионы.

2. При выбранном потенциале электрода определяемое вещество и титрант участвуют в электродных реакциях разного типа, т.е. одно из них на электроде окисляется, а другое восстанавливается. Как и в первом случае, ток в начале титрования будет уменьшаться, достигая в конечной точке титрования нулевого значения. После добавления избытка титранта начинается возрастание тока обратного направления. Кривая титрования вещества, способного к восстановлению титрантом, участвующим в электродной реакции окисления, приведена на рис. 7.29, г. *(Рекомендуем самостоятельно рассмотреть случай титрования вещества, окисляющегося на электроде, титрантом, способным к электродному восстановлению.)*

Встречаются случаи амперометрического титрования, в которых за ходом процесса следят по току разряда продуктов гомогенной реакции. Например, можно оттитровать мышьяк(V) иодидом калия в кислой среде на платиновом вращающемся электроде при потенциале восстановления иода, образующегося в ходе химической реакции. В этом случае ток будет возрастать в ходе титрования до достижения конечной точки титрования, оставаясь в дальнейшем практически постоянным (рис. 7.29, д).

Заслуживает внимания использование «полярографического индикатора» в амперометрическом титровании. Этот прием заключается в том, что конечная точка титрования устанавливается по изменению диффузионного тока электрохимически активного вещества (индикатора), специально добавляемого к анализируемому раствору. Это вещество должно реагировать с титрантом после того, как завершится реакция с определяемым веществом. Использование такого способа позволяет проводить титрование электрохимически неактивных веществ титрантами, также не способными к электродным реакциям. Например, ионы алюминия(III) можно титровать фторид-ионами на платиновом вращающемся электроде в присутствии ионов железа(III), играющих роль

индикаторного вещества. В процессе титрования сначала связываются ионы алюминия, фторидные комплексы которого значительно устойчивее фторидных комплексов железа(III). После того как ионы алюминия будут практически полностью связаны фторид-ионами, начнется образование фторидных комплексов железа (III), что вызовет уменьшение тока восстановления железа(III). *(Предлагаем самостоятельно изобразить возможную кривую титрования.)*

При наличии в исследуемом растворе нескольких веществ в ряде случаев можно получить кривую титрования, по которой определяют конечную точку титрования для каждого компонента смеси. Предположим, что в анализируемом растворе находятся два компонента, последовательно реагирующих с титрантом. Если электрохимически активным является только один из них, а также титрант, то получится кривая амперометрического титрования, по которой можно определить оба компонента. *(Предлагаем самостоятельно изобразить кривые титрования для данного случая.)*

Области применения вольтамперометрии

Современная вольтамперометрия и полярография являются экспрессными методами определения неорганических и органических веществ.

Наиболее часто современные варианты полярографии (дифференциальная импульсная, переменноточковая) и инверсионные методы вольтамперометрии и хронопотенциометрии используют для определения следовых количеств веществ наряду с атомно-абсорбционной спектроскопией. Достоинством этих методов является возможность одновременного определения нескольких компонентов. Объектом анализа вольтамперометрическими методами являются высокочистые вещества неорганической и органической природы, геохимические, биохимические, фармацевтические и другие объекты. Развивается такое важное направление, как детектирование вещества в потоке после хроматографического разделения.

Для решения аналитических задач и исследования кинетических особенностей электродных процессов нашли применение методы вращающегося дискового электрода, а также вольтамперометрия (полярография) с быстрыми развертками напряжения (линейной и треугольной).

В случае метода вращающегося дискового электрода, особенностью которого является постоянство плотности тока во всех точках его поверхности, дано точное математическое описание скорости конвективного массопереноса. Показано, что значения токов пропорциональны числу участвующих в процессе электронов, площади поверхности электрода, объемной концентрации деполяризатора и обратно пропорциональны толщине диффузионного слоя, зависящей от коэффициента диффузии, кинематической вязкости раствора и

угловой частоты (ω). Форма получаемых сигналов напоминает S-образные полярографические кривые. Если стадия массопереноса является наиболее медленной, то ток пропорционален $\omega^{1/2}$.

Для обнаружения и исследования продуктов электрохимического процесса также используют вращающийся дисковый электрод с кольцом. При этом на внутренний дисковый электрод накладывают потенциал, отличный от потенциала кольца, и продукт, уносимый (при вращении) с внутреннего электрода, может окисляться или восстанавливаться на кольце. Отношение тока на кольце (I_k) и тока на диске (I_d) позволяет судить об устойчивости продуктов электрохимической реакции: для нестойких продуктов реакции $I_k/I_d < N$ (N — постоянная для данной конструкции электрода).

При использовании в вольтамперометрии быстрых линейных разверток напряжения (со скоростью v) на плоских и сферических электродах получают катодные или анодные сигналы в форме пиков, максимум I_p которых для обратимых электродных процессов пропорционален $n^{3/2}$, площади поверхности электрода, скорости развертки $v^{1/2}$ и объемной концентрации деполяризатора, а потенциал пика составляет

$$E_p = E_{1/2} \pm 0,029/n,$$

где знак «-» отвечает катодной развертке, «+» — анодной.

Для необратимых процессов наблюдаются пики меньших высот, более пологие и широкие. Существенно отличаются и потенциалы сигналов.

Аналитический сигнал — фарадеевский ток — пропорционален $v^{1/2}$, а емкостный ток (помеха) — v . Этот факт необходимо учитывать при измерениях с высокими значениями v .

При быстрой треугольной развертке напряжения могут наблюдаться пики восстановления и окисления одного и того же электрохимически активного вещества. В случае обратимых процессов разность между потенциалами анодного и катодного пиков $E_p = E_{па} - E_{пк} = 0,058/n$, а отношение токов пиков примерно равно 1. В общем случае для необратимых процессов E_p отличается от $0,058/n$, а отношение токов пиков — от единицы.

В случае быстрой развертки напряжения можно использовать ртутный капаящий электрод, поскольку за время регистрации кривой $I = f(E)$ (существенно меньшее периода капания электрода) площадь поверхности ртутной капли практически не изменяется и электрод ведет себя как «стационарный». Поскольку регистрация пиков происходит на одной капле ртути, служащей электродом, на полярографических кривых отсутствуют осцилляции тока.

Практическая работа № 13

Тема: Задачи по атомно-спектральному анализу

Теоретическая часть

Общая характеристика оптических методов анализа

К оптическим методам анализа относят методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к изменению энергии молекул, атомов, ионов и электронов в веществе и может проявляться в виде излучения, поглощения, отражения, преломления и рассеяния электромагнитного излучения.

Электромагнитное излучение описывается системой взаимосвязанных параметров: длиной волны, частотой, волновым числом.

Практический расчёт работы :

Длина волны λ — расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания. Обычно для измерения длины волны используются кратные метру и подходящие для данного диапазона спектра электромагнитного излучения единицы: нанометр для ультрафиолетового (УФ) и видимого диапазона ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$) и микрометр (микрон) для инфракрасного (ИК) диапазона ($1 \text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 10^3 \text{ нм}$). Часто применяется, хотя и не рекомендуется к применению, внесистемная единица ангстрем ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$).

Частота ν — число колебаний в единицу времени, измеряется в герцах ($1 \text{ Гц} = 1 / \text{с}$) или, чаще, кратных ему единицах: мегагерцах ($1 \text{ МГц} = 1 \cdot 10^6 \text{ Гц}$), гигагерцах ($1 \text{ ГГц} = 1 \cdot 10^9 \text{ Гц}$) и терагерцах ($1 \text{ ТГц} = 1 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$). Частота связана с длиной волны электромагнитного излучения соотношением

$$\lambda = c \cdot \nu$$

где c — скорость света в данной среде (для вакуума $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с}$). Волновое число $\bar{\nu}$ — число длин волн, укладывающихся в единицу

длины. Волновое число чаще всего измеряют в обратных сантиметрах, см^{-1} . Если при этом длина волны выражается в нанометрах, волновое число рассчитывается по следующей формуле

Важнейшей характеристикой излучения, необходимой для корректного описания процесса взаимодействия излучения с веществом, является его спектр. Спектр излучения представляет собой зависимость интенсивности излучения от

энергии фотонов или параметров, определяющих эту энергию, — длины волны, частоты, волнового числа. Сравнивая спектр падающего на вещество со спектром прошедшего через вещество (отраженного от вещества, рассеянного веществом) излучения, можно определить спектр пропускания (поглощения, отражения, рассеивания) вещества. Таким образом, спектр вещества — это зависимость какого-либо оптического параметра данного вещества (коэффициента поглощения, пропускания, отражения, рассеивания, преломления) от энергии фотона (длины волны, частоты, волнового числа излучения). Спектры могут быть непрерывными или дискретными. Спектр часто выражают в виде графика, по оси абсцисс которого отложена одна из величин, характеризующих энергию фотона, а по оси ординат — интенсивность излучения (процессы эмиссии или люминесценции) или соответствующие оптические параметры вещества.

Оптические методы основаны на идентификации спектров веществ, а также на измерении интенсивности поглощаемого, излучаемого, отраженного или рассеянного света.

Оптические методы подразделяются на методы атомной и молекулярной спектроскопии. Это деление имеет принципиальный характер, поскольку в случае атомной спектроскопии спектр представляет собой совокупность отдельных узких линий (линейчатый спектр), а в молекулярной спектроскопии имеют дело с широкими слабо структурированными спектрами (плосчатый спектр). Это различие в характере спектров в конечном итоге определяет возможность их применения в химическом анализе и требования к измерительной аппаратуре.

В качественном анализе используется тот факт, что любое вещество характеризуется своим, только ему присущим, набором спектральных линий (полос), причем расположение этих линий (полос) в спектре определяется только природой вещества и не зависит от его содержания. Таким образом, качественный анализ проводят по положению линий в спектре. Очевидно, что широкие линии могут перекрываться, что затрудняет или делает невозможным идентификацию отдельных компонентов. Поэтому спектральный качественный анализ чаще применяется в атомной спектроскопии и реже — в молекулярной.

Для количественного анализа используется зависимость амплитуды спектральной линии от содержания определяемого компонента. В этом случае наложение спектральных линий также может приводить к искажению аналитического сигнала. Таким образом, в оптических методах присутствие посторонних веществ в исследуемом объекте может иногда являться источником систематических ошибок.

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС). Классификация методов АЭС по способу атомизации. Эмиссионная фотометрия пламени (ЭФП). Схема спектрометра для ЭФП. Источники атомизации и возбуждения в ЭФП (пламена). АЭС с электротермической атомизацией. Понятие эмиссионно-спектрального анализа (ЭСА). Схема спектрометра для ЭСА. Источники атомизации и возбуждения в ЭСА (дуговой разряд, искровой разряд, высокочастотный разряд, лазерное излучение). АЭС с индуктивно-связанной плазмой. АЭС с лазерным микрозондом. Качественный ЭСА. Таблицы и обозначения спектральных линий. Количественный ЭСА. Уравнение Ломакина-Шейбе. Самопоглощение и самообращение спектральных линий. Физико-химические процессы на поверхности электродов. Понятие аналитической спектральной линии. Гомологичность спектральных линий. Основное уравнение количественного ЭСА. Помехи в АЭС.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС). Классификация методов ААС по способу атомизации. Пламенная ААС. Атомизаторы (пламена). Электротермическая ААС. Атомизаторы (графитовая кювета Львова, графитовые печи Кинга и Массмана). Источники света в ААС (лампы с полым катодом, безэлектродные разрядные лампы, источники сплошного спектра). Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра. Количественный анализ в ААС. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Помехи в ААС.

Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС). Классификация методов АФС по способу атомизации. Пламенная АФС. Электротермическая АФС. Схема атомно-флуоресцентного спектрометра. Особенности АФС. Атомизаторы. Источники света. Помехи в АФС.

Сравнительные характеристики методов атомной оптической спектроскопии. Проба (агрегатное состояние, определяемые элементы). Качественный анализ. Количественный анализ (предел обнаружения, относительное стандартное отклонение, возможность многоэлементного анализа). Спектральное оборудование. Критерии выбора метода анализа.

Практическая работа № 14

Тема: Задачи по молекулярно-спектральному анализу

Теоретическая часть

Колориметрия является частным случаем применения немонохроматического излучения, она основана на поглощении света окрашенными растворами. При поглощении системой некоторого количества

лучистой энергии атомы будут возбуждаться и переходить на более высокий энергетический уровень. При однородной системе, которую мы имеем в случае спектрофотометрии и фотоколориметрии, количество энергии поглощения находится в прямой зависимости от концентрации вещества в растворе. Законы поглощения света (законы колориметрии). Когда поток света (с интенсивностью I) падает на кювету с раствором, то часть его (с интенсивностью I_0) отражается от поверхности кюветы, часть (с интенсивностью I_1) будет поглощаться раствором и часть пройдет через него (рис.1).

Поэтому между этими величинами будет следующая зависимость:

П. Бугером и И. Ламбертом была установлена зависимость между толщиной слоя раствора и поглощением светового потока: слои вещества одинаковой толщины всегда поглощают одну и ту же часть падающего на них светового потока (закон Бугера — Ламберта):

Коэффициент поглощения k зависит только от природы растворенного вещества и длины волны света. Численно он равен обратной величине толщины слоя раствора, ослабляющего интенсивность светового потока в 10 раз:

Фотоколориметрия

Фотоколориметр — оптический прибор для измерения концентрации веществ в растворах. Действие колориметра основано на свойстве окрашенных растворов поглощать проходящий через них свет тем сильнее, чем выше в них концентрация окрашивающего вещества. В отличие от спектрофотометра, измерения ведутся в луче не монохроматического, а полихроматического узко спектрального света, формируемого светофильтром^[1]. Применение различных светофильтров с узкими спектральными диапазонами пропускаемого света позволяет определять по отдельности концентрации разных компонентов одного и того же раствора. В отличие от спектрофотометров, фотоколориметры просты, недороги и при этом обеспечивают точность, достаточную для многих применений.

Колориметры разделяются на визуальные и объективные (фотоэлектрические) — фотоколориметры. В визуальных колориметрах свет, проходящий через измеряемый раствор, освещает одну часть поля зрения, в то время как на другую часть падает свет, прошедший через раствор того же вещества, концентрация которого известна. Изменяя толщину l слоя одного из сравниваемых растворов или интенсивность I светового потока, наблюдатель добивается, чтобы цветовые тона двух частей поля зрения были неотличимы на глаз, после чего по известным соотношениям между l , I и c может быть определена концентрация исследуемого раствора.

Фотоэлектрические колориметры (фотоколориметры) обеспечивают большую точность измерений, чем визуальные; в качестве приёмников

излучения в них используются фотоэлементы (селеновые и вакуумные), фотоэлектронные умножители, фоторезисторы (фотосопротивления) и фотодиоды. Сила фототока приёмников определяется интенсивностью падающего на них света и, следовательно, степенью его поглощения в растворе (тем большей, чем выше концентрация). Помимо фотоэлектрического колориметра (фотоколориметра) с непосредственным отсчётом силы тока, распространены компенсационные колориметры, в которых разность сигналов, соответствующих [стандартному](#) и измеряемому растворам, сводится к нулю (компенсируется) электрическим или оптическим компенсатором (например, клином фотометрическим); отсчёт в этом случае снимается со шкалы компенсатора. Компенсация позволяет свести к минимуму влияние условий измерений (температуры, нестабильности свойств элементов колориметра) на их точность. Показания колориметра не дают сразу значений концентрации исследуемого вещества в растворе — для перехода к ним используют градуировочные графики, полученные при измерении растворов с известными концентрациями.

Измерения с помощью колориметра отличаются простотой и быстротой проведения. Точность их во многих случаях не уступает точности других, более сложных методов химического анализа. Нижние границы определяемых концентраций в зависимости от метода составляют от 10^{-3} до 10^{-8} [моль](#)/л. Интенсивность прошедшего через раствор света меняется не только от концентрации и высоты слоя раствора, но и от изменения интенсивности входящего светового потока. При фотоколориметрических определениях об интенсивности прошедшего через раствор света можно судить по силе фототока. Определения проводят в фотоэлектроколориметрах (ФЭК). В последние годы наиболее распространёнными фотоэлектроколориметрами являются «двулучевые» колориметры — с двумя фотоэлементами, каждый из которых снабжён диафрагмой. Оба фотоэлемента включены в общую схему так, чтобы даваемые ими фототоки имели противоположное направление. При одинаковой освещённости обоих фотоэлементов (одинаковая окраска стандартного и испытуемого растворов) токи от них в цепи гальванометра взаимно компенсируются и стрелка гальванометра стоит на нуле, что является признаком одинаковой интенсивности свет прошедшего через оба раствора. Небольшая разница в интенсивности окраски вызовет изменение фототока, которое можно заметить по отклонению стрелки гальванометра. В лабораториях часто применяются фотоэлектрические колориметры ФЭК-56, ФЭК-56М и др.

ФЭК-56 предназначается для измерения оптической плотности или светопропускания жидких растворов. Приёмниками световой энергии служат два фотоэлемента; в качестве нуля прибора используется индикаторная лампа.

Источником света в приборе служит лампа накаливания и ртутно-кварцевая лампа сверхвысокого давления. С этими лампами возможна работа в диапазоне длин волн от 315 до 630 нм. При измерении в ультрафиолетовой области спектра используют ртутно-кварцевую лампу. Световой поток от источника света через светофильтр попадает на призму, делящую пучок на левый и правый. Источник света помещен в фокусе линз, и световые пучки, отражаясь от зеркала, выходят параллельными. Далее световые потоки проходят через кюветы и попадают на линзы. В фокусе линз помещены матовые стекла, за которыми расположены фотоэлементы. В правый световой пучок могут последовательно включаться кюветы с раствором и растворителем. Раздвижная диафрагма при вращении связанного с ней барабана меняет свою площадь, вследствие чего меняет интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент.

Спектрофотометрия. В спектрофотометре применяется монохроматическое излучение как в видимом, так и в примыкающих к нему ультрафиолетовом и инфракрасном участках спектра. В связи с использованием монохроматического излучения спектрофотометр обладает большими возможностями в связи с широким диапазоном длин волн, кроме того, этот метод более точен. Зависимость светопоглощения и молярные коэффициенты поглощения от длины волны излучения выражаются кривой (спектром) поглощения света данным веществом. На оси абсцисс откладывают величину длины волн, на оси ординат — величину оптической плотности D или молярные коэффициенты погашения a . Спектр поглощения характеризуется определенными полосами, а для каждой полосы характерна максимальная длина волны. Спектр поглощения является индивидуальной характеристикой данного вещества.

Во всех случаях измерение оптической плотности раствора не обходимо производить при максимальной длине волны макс, которая соответствует максимальному поглощению света исследуемым раствором. При этом достигается наибольшая точность определения.

При проведении количественного анализа методом спектрофотометрии необходимо концентрацию анализируемого вещества подбирать с таким расчетом, чтобы величина оптической плотности находилась в пределах 0,2—0,8, так как при $D < 0,2$ и $D > 0,8$ резко возрастает.

Спектрофотометр СФ-4 предназначается для измерения пропускания (оптической плотности) жидких и твердых прозрачных веществ в области спектра от 220 до 1100 нм. На приборе измеряется оптическая плотность исследуемого раствора относительно воды или раствора сравнения (рис. 2).

Поток света от источника, в качестве которого служит или лампа накаливания, или водородная лампа, попадает на зеркальный конденсор,

конденсор собирает его и направляет на плоское зеркало, которое отклоняет пучок лучей на 90° и направляет его на линзу и щель. Свет, прошедший через щель, попадает на зеркальный объект и направляется далее параллельным пучком на диспергирующую линзу, которая разлагает его в спектр. Пройдя призму под углом, диспергированный пучок направляется обратно на объектив и фокусируется им на выходной щели, которая располагается под входной щелью. Вращая призму, можно получить на выходе монохроматора свет различных длин волн. Монохроматический свет, пройдя из щели кварцевую линзу, фильтр (поглощающий рассеянный свет), кювету с эталоном или исследуемым раствором и защитную пластинку, попадает на фотоэлемент сурьмяно-цезиевый (для работы в области 220—650 нм) или кислородно-цезиевый (для работы в области 650—1100 нм).

Источником сплошного излучения служат лампы накаливания при работе в области спектра 320—1100 нм или водородная лампа при работе в области спектра 220—350 нм.

Устройство прибора. К корпусу прибора примыкают отделение для кювет, закрыв крышкой, и камера для фотоэлементов. Сзади корпуса крепится осветитель. Длину волн устанавливают, вращая рукоятку, и контролируют по шкале. Ширину щели монохроматора изменяют вращением рукоятки, величина раскрытия отсчитывается в миллиамперах по шкале. Кюветная камера предназначена для установки образцов. Держатель с кюветами устанавливается в каретку, которая перемещается с помощью рукоятки. Между корпусом прибора и кюветной камерой помещен блок. В нижней части блока на пути луча, выходящего из монохроматора, установлен движок с фильтрами, поглощающими рассеянное излучение. Смену светофильтров производят рукояткой. Включение фотоэлементов производится с помощью рукоятки. Если рукоятка не выдвинута в схему включен сурьмяно-цезиевый фотоэлемент, при выдвинутой рукоятке в схему включается кислородно-цезиевый фотоэлемент. В камере помещен патрон с осушителем. Справа на основании прибора укреплена панель, на которой расположены рукоятка потенциометра плавного изменения чувствительности, рукоятка переключателя изменения чувствительности ступенями, рукоятка переключения пределов измерения и рукоятка переключателя грубой компенсации тока. В приборе используются три источника света. Лампа накаливания и водородная лампа установлены в общем осветителе, но каждая в своем держателе. Ртутная лампа предназначена для градуировки прибора, устанавливается вместо водородной.

Ход анализа. Перед включением прибора источник излучения устанавливают в рабочее положение, закрывают щель, поставив рукоятку в положение «закр.». Включают прибор, соблюдая порядок, указанный в

инструкции, и прогревают его в течение 10 мин. Ставят потенциометр чувствительности в среднее положение, а рукоятку в одно из положений, до окончания измерения изменять положение рукоятки переключателя нельзя. Рукояткой устанавливают требуемую длину волны, в зависимости от используемой области спектра помещают в световой пучок соответствующий светофильтр (при работе в области спектра 300—380 мкм — из стекла УФС-2, а в области 590—700 мкм — из стекла ОС-14).

Рукояткой устанавливают на пути светового луча стандартный раствор, ставят переключатель в положение выкл. и компенсируют темновой ток фотоэлемента грубой и плавной регулировками темнового тока. Открывают фотоэлемент, поставив рукоятку шторки переключателя в положение <откр.>. Вращением рукоятки устанавливают стрелку миллиамперметра на условный нуль, стрелку подводят плавно рукояткой и снова компенсируют темновой ток. Перемещая каретку рукояткой, устанавливают на пути пучка исследуемый раствор и рукоятку ставят в положение «хI». Рукояткой, которая поворачивает движок отсчетного потенциометра, устанавливают стрелку миллиамперметра на условный нуль и снимают отчет по шкале пропускания (плотности). Снова вводят эталон в пучок света, установив рукоятку в положение выкл.», при этом стрелка миллиамперметра должна остаться на условном нуле. При работе необходимо строго соблюдать порядок включения прибора, аккуратно обращаться с кварцевыми кюветами, вкладышами и шлифовальным и пластинкам и. Он дороже платиновых изделий той же массы. Переключение фотоэлементов делают осторожно. Открывать кюветную камеру надо при закрытой шторке.

Практическая работа № 15

Тема: Задачи по газохроматографическому анализу

Теоретическая часть

Хроматографией называются процессы разделения, основанные на различных скоростях перемещения растворенных веществ, распределенных между неподвижной и подвижной фазами, и подразделяющиеся на адсорбционную хроматографию, распределительную хроматографию и ионообменную хроматографию.

Ионообменная хроматография будет рассмотрена в Следующем разделе, так что настоящий раздел посвящен в основном адсорбционной распределительной хроматографии.

Методы хроматографического анализа подразделяются на молекулярную или адсорбционную хроматографию, ионообменную, распределительную и осадочную хроматографию. В большинстве методов классической жидкостной хроматографии используются такие пористые насадки, как силикагель, окись алюминия и ионообменные смолы. В адсорбционной (включая ионообменную) хроматографии эти материалы применяются по зонам.

Размывание зоны уменьшается при ускорении процесса десорбции в неподвижной фазе. Это достигается за счет использования тонких пленок неподвижной фазы в распределительной хроматографии и частиц малого размера в эксклюзионной, адсорбционной и ионообменной хроматографии. Высокая диффузионная подвижность увеличивает скорость десорбции. Таким образом, в данном случае наблюдается как раз противоположное влияние диффузионной способности вещества на размытие. Существуют четыре вида хроматографического анализа: адсорбционная хроматография, осадочная хроматография, распределительная хроматография и газо-жидкостная хроматография.

В зависимости от механизма адсорбции растворенного вещества адсорбционная хроматография может быть разделена на два подвида: молекулярная хроматография и ионообменная хроматография. С помощью молекулярной хроматографии разделяют неэлектролиты в неводных растворах. Ионообменная хроматография используется для разделения ионов. Для полного разделения смеси компонентов, которое трудно выполнить, например, методом адсорбционной или ионообменной хроматографии, в данном методе можно всегда, подбирая жидкие фазы и теоретически неограниченно варьируя неподвижными и подвижными фазами, получить систему с нужной разделяющей способностью. Во-вторых, в методах адсорбционной и ионообменной хроматографии сорбент иногда слишком сильно поглощает некоторые из компонентов смеси, так что вытеснить их из колонки бывает очень трудно.

Недаром М. С. Цвет в своих опытах старался использовать слабо адсорбирующие вещества типа мела. Замена адсорбента неподвижной жидкой фазой позволяет ослабить сорбцию и таким образом облегчить процесс разделения.

Возможность выбора сорбента (в последнее время в ТСХ неорганических ионов наблюдается тенденция к использованию новых модифицированных сорбентов), способа проведения хроматографического процесса (восходящая и нисходящая хроматография на закрепленном и незакрепленном слое) и метода хроматографирования (адсорбционная, распределительная, ионообменная хроматография), а также использование некоторых приемов из других

аналитических методов (например, наложение электрического поля, осадительная хроматография и др.) открывают широкие возможности для применения ТСХ в неорганическом анализе.

Основные виды. По механизму удерживания разделяемых в неподвижной фазой Ж. х. делится на осадочную хроматографию, адсорбционную, распределительную, ионообменную хроматографию (в т. ч. ионную хроматографию), ион-парную, лигандообменную хроматографию, эксклюзионную хроматографию (ситовую) и аффинную хроматографию (биоспецифическую).

Часто применяются методы адсорбционной, осадочной, ионообменной и бумажной хроматографии. Описан ряд методов отделения кобальта, главным образом от никеля, меди, железа и некоторых других элементов, с использованием в качестве адсорбентов окиси алюминия, целлюлозы, пермугитов. Большее распространение имеют ионообменные методы разделения на колонках с анионитами. В 9N растворе соляной кислоты образуются хлоридные анионные комплексы кобальта, меди, цинка и железа, поглощаемые ионообменной смолой никель и марганец проходят при этом через колонку. При последующей обработке AN соляной кислотой элюируется кобальт, а железо, медь и цинк остаются на анионите. Описаны также катионообменные методы в этом случае поглощенный катионитом кобальт элюируют смесью органических растворителей с соляной кислотой, например ацетоном, метилизопропилкетон и др.

Применение современных физико-химических методов разделения, анализа и контроля позволяет провести объективную оценку состава, а следовательно, и качества исходного нефтехимического, природного сырья и полупродуктов для ПАВ. Наблюдаемое в последнее время интенсивное развитие методов жидкостной адсорбционной и ионообменной хроматографии, тонкослойной и газо-жидкостной хроматографии, гелевой хроматографии, методов инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии, ядерного магнитного резонанса, двухфазного и других видов титрования и т. д. открывает перед исследователями и производителями широкие возможности. Однако возрастают трудности в выборе подходящего метода или комплекса методов, обеспечивающих наиболее рациональное решение поставленной задачи. В большой степени выбор соответствующих методов и их аппаратного оформления определяется составом анализируемых веществ, пределами измеряемых концентраций и необходимой точностью анализа. Учитывая вышеизложенное, в перечень рекомендуемых для практического использования в производстве сырья и полупродуктов для ПАВ методов разделения, анализа и контроля включены и однотипные методы в вариантах,

необходимых для применения к различным по составу анализируемым веществам. Многогранность и сложность решаемых научных и технических задач, связанных с анализом и контролем, обуславливают также необходимость рассмотрения принципиально различных методов применительно к однотипным анализируемым веществам.

При выборе наиболее подходящего метода разделения стероидов в каждом конкретном случае необходимо учитывать следующие факторы а) масштаб, т. е. количество разделяемой смеси б) количество выделяемого или анализируемого стероида в смеси, т. е. компонентный состав смеси в) физико-химическую характеристику стероидов, подвергающихся разделению, т. е. их полярность, растворимость и т. д. г) строение подвергающихся разделению стероидов. Стероиды резко различаются по своей полярности— от стероидов, этерифицированных жирными кислотами, липофильный характер которых аналогичен липофильному характеру жиров и парафинов, до стероидных гликозидов или производных желчных кислот, заметно растворимых в воде. Тем не менее вследствие наличия большого углеродного скелета молекулы большинства стероидов обладают средней полярностью и, как правило, липофильны. Вот почему для разделения стероидов в основном применяют адсорбционную хроматографию с растворителями низкой полярности и в гораздо меньших масштабах— гель-проникающую и распределительную хроматографии. Последний из упомянутых факторов (строение стероида) также может сыграть решающую роль при выборе подходящего метода разделения. Например, применение ионообменных смол, по-видимому, целесообразно для разделения способных ионизоваться стероидов, таких, как желчные кислоты или некоторые производные стероидов. Хорошо известно, что соединения, образующие гомологический ряд, плохо делятся на адсорбентах, но хорошо разделимы в системах жидкость—жидкость. В последнем слу- В отличие от адсорбционной и ионообменной хроматографии, где разделение основано на различии в химическом строении компонентов, в эксклюзионной разделение осуществляется по размеру моле- В современном химическом анализе значительное место занимают методы, которые часто очень простым способом решают проблему разделения и определения компонентов в сложных смесях. Из этих методов наибольшее распространение имеют все виды хроматографических методов адсорбционная, распределительная, ионообменная хроматография, хроматография на бумаге и электрофорез на бумаге. Природа сил, которые действуют в отдельных хроматографических разделениях, различна, но общим для них является миграция анализируемых веществ в систему двух и более фаз. При определении некоторых веществ, близких по химическим свойствам,

например ряда неорганических катионов, количественное разделение которых одной лишь хроматографической техникой часто затруднительно, выгодно объединить два хроматографических способа или использовать в хроматографии еще некоторые характерные свойства отделяемых веществ. При определении катионов, например, выгодно сначала получить их комплексные соединения с различными комплексообразующими реагентами, а эти комплексы потом уже можно хроматографически разделить.

В этом небольшом по объему сборнике, состоящем из двух книг, очень ясно и доступно описаны новые методы очистки и разделения веществ (адсорбционная хроматография, распределительная хроматография, хроматография на бумаге, ионообменная хроматография, многократное фракционное экстрагирование и т. п.), техника проведения специальных реакций (работа в вакууме, гидрирование под высоким давлением, реакции в жидком аммиаке, озонлиз и пр.), количественный органический анализ, полу микрометоды синтеза органических веществ.

При гидролизе крахмала слабой кислотой и гидролитическими ферментами образуются большие количества соответственно глюкозы и мальтозы. Это указывает на то, что крахмал представляет собой полимер глюкозы, что и было подтверждено результатами элементарного анализа, согласно которым структурная формула крахмала следующая $C_{11}H_{22}O_{11}$. О сложности структуры крахмала говорит обнаружение Мейером и сотр. в крахмале кукурузы двух фракций — амилозы и амилопектина. Мейер и сотр. доказали присутствие в крахмале этих двух химически, физически и энзимологически различающихся между собой молекул.

С развитием таких хроматографических методов, как распределительная хроматография на бумаге, а также адсорбционная и ионообменная хроматография, появилась возможность фракционировать продукты гидролиза и расщепления крахмала и других полисахаридов. Особенно полезными свойствами. Различают три основных вида хроматографии: адсорбционную, ионообменную и распределительную. В основе их лежит неодинаковая степень адсорбируемости молекул или ионов на твердом веществе (адсорбционная и ионообменная хроматография), либо различное распределение их в жидкостях, одна из которых связана с твердым носителем (распределительная хроматография).

Как уже отмечалось в главе I, основные понятия и теоретические положения, лежащие в основе хроматографического метода, были сформулированы его основателем М. С. Цветом. В своих трудах он дал качественное теоретическое объяснение основных приемов получения хроматограмм. Несмотря на то, что Цвет разрабатывал главным

образом вопросы теории молекулярной адсорбционной хроматографии, некоторые из установленных им теоретических положений имеют общее значение и для других видов хроматографии. Так, например, открытый Цветом закон адсорбционного замещения относится в равной мере и к молекулярной и к ионообменной хроматографии. Цвет сформулировал также условие, необходимое для осуществления хроматографического процесса . В своей монографии В чем состоит сущность хроматографического анализа 2. В чем состоит сущность адсорбционной, распределительной, ионообменной хроматографии 3. На как¹, свойствах анализируемых основана осадочная хроматография

Хроматографические методы исследования, базирующиеся, как известно, на фундаментальных открытиях русского химика Цвета [218], пользуются заслуженной популярностью при разделении и анализе самых сложных многокомпонентных смесей . Среди разнообразных видов хроматографии чаще всего для выделения и изучения азотистых соединений нефти применяются адсорбционная и ионообменная хроматографии на различных сорбентах. Заметим, что разделение нефтей на химические фракции — масла, смолы, асфальтены—обычно также осуществляют хроматографически на окиси алюминияили силикагеле.

Приложения

Таблица 1. Четыре равные погрешности и их возможные способы сочетаний.

Комбинации погрешности измерений	Суммарное значение величины случайной погрешности	Относительные частоты погрешности
$-Z_1+Z_2+Z_3+Z_4$	$+4Z$	1
$+Z_1-Z_2+Z_3+Z_4$		
$+Z_1+Z_2-Z_3+Z_4$	$+2Z$	4
$+Z_1+Z_2+Z_3-Z_4$		
$-Z_1-Z_2+Z_3+Z_4$		
$+Z_1+Z_2-Z_3-Z_4$		
$+Z_1-Z_2+Z_3-Z_4$		
$-Z_1+Z_2-Z_3+Z_4$	0	6
$-Z_1+Z_2+Z_3-Z_4$		
$+Z_1-Z_2-Z_3+Z_4$		
$+Z_1-Z_2-Z_3-Z_4$		
$-Z_1+Z_2-Z_3-Z_4$	$-2Z$	4
$-Z_1-Z_2-Z_3+Z_4$		
$-Z_1-Z_2-Z_3-Z_4$	$-4Z$	1

Таблица 2. Значение t для расчета доверительных границ

n та ўлчашлар сони	Эркинлик даражаси (f=n-1)	Ҳавфлик улуши (ишонч чегараси % P)		
		0,10 (90)	0,05 (95)	0,01 (99)
1	2	3	4	5
2	1	6,314	12,706	63,657
3	2	2,920	4,303	9,925
4	3	2,353	3,182	5,841
5	4	2,132	2,776	4,604
6	5	2,015	2,571	4,032
7	6	1,943	2,447	3,707
8	7	1,895	2,365	3,499
9	8	1,860	2,306	3,355
10	9	1,833	2,262	3,250
11	10	1,812	2,228	3,169
12	11	1,796	2,201	3,106
13	12	1,782	2,179	3,055

14	13	1,771	2,160	3,012
15	14	1,761	2,145	2,977
16	15	1,753	2,131	2,947
21	20	1,725	2,086	2,845
26	25	1,708	2,060	2,787
31	30	1,697	2,042	2,750
41	40	1,684	2,021	2,704
61	60	1,671	2,000	2,660
$\infty+1$	∞	1,645	1,960	2,576

Таблица 3. Критические значения, $t_{кр}$

Кол-во измерений, n	Коэффициент надежности, α			
	0,95	0,98	0,99	0,999
5	3,04	4,11	5,04	9,43
6	2,87	3,64	4,36	7,41
7	2,62	3,36	3,96	6,37
8	2,51	3,18	3,71	5,73
9	2,43	3,05	3,54	5,31
10	2,37	2,96	3,41	5,01
11	2,33	2,89	3,31	4,79
12	2,29	2,83	3,23	4,62
13	2,26	2,78	3,17	4,48
14	2,24	2,74	3,12	4,37
15	2,22	2,71	3,08	4,28
20	2,145	2,602	2,932	3,979
25	2,105	2,541	2,852	3,819
30	2,079	2,503	2,802	3,719
35	2,061	2,476	2,768	3,652
40	2,048	2,456	2,742	3,602
50	2,030	2,429	2,707	3,532
60	2,018	2,411	2,683	3,492
70	2,009	2,399	2,667	3,462
100	1,994	2,377	2,639	3,409
	1,960	2,326	2,576	3,291

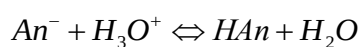
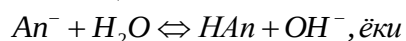
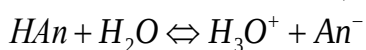
Таблица 4. Значения факторов отклонения для расчета стандартного отклонения по диапазону значений.

Количество измерений, n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Фактор отклонения, k	0,89	0,59	0,49	0,43	0,40	0,37	0,35	0,34	0,33

Таблица 5. Коэффициент активности f_a

Ионная сила μ	Ионы			
	Однозарядное	двухзарядное	трехзарядное	четерехзарядное
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01

Таблица 6. Константа ионизации



$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [An^-]}{[HAn]}; \mu = 0$$

$$K_b = \frac{[HAn] + [OH^-]}{[An^-]}$$

Название кислоты и основания	Формула	$K_{a,b}$
Одноосновные		
Нитритная кислота	HNO_2	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Фторидная кислота	HF	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Цианидная кислота	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$
Уксусная кислота	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Аммиак	$NH_3 \cdot H_2O$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Муравьиная кислота	$HCOOH$	$3,31 \cdot 10^{-10}$
Двухосновные)		
Серная кислота	H_2SO_4	
K_1		$1,7 \cdot 10^{-2}$
K_2		$6,2 \cdot 10^{-2}$
Водород сульфид	H_2S	
K_1		$1,0 \cdot 10^{-2}$
K_2		$6,2 \cdot 10^{-2}$
Кремний кислота	H_2SiO_3	
K_1		$1 \cdot 10^{-10}$

K_2 Кўрғошин гидроксиди K_1 K_2	$Pb(OH)_2$	$2,1 \cdot 10^{-10}$ $8,71 \cdot 10^{-4}$ $1,51 \cdot 10^{-8}$
Трехосновные		
Бор кислота K_1 Ортофосфор кислота K_1 K_2 K_3	H_3BO_3 H_3PO_4	$5,75 \cdot 10^{-10}$ $7,08 \cdot 10^{-3}$ $6,17 \cdot 10^{-8}$ $4,68 \cdot 10^{-13}$

Таблица 7. Ионное произведение воды.
(температура 0-100°C)

$$K_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}; \sqrt{K_{H_2O}} = a_{H^+} = a_{OH^-}$$

$t, ^\circ C$	K_{H_2O}	$\sqrt{K_{H_2O}}$
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$	$0,33 \cdot 10^{-7}$
5	$0,17 \cdot 10^{-14}$	$0,42 \cdot 10^{-7}$
10	$0,30 \cdot 10^{-14}$	$0,54 \cdot 10^{-7}$
15	$0,46 \cdot 10^{-14}$	$0,68 \cdot 10^{-7}$
18	$0,60 \cdot 10^{-14}$	$0,77 \cdot 10^{-7}$
20	$0,69 \cdot 10^{-14}$	$0,63 \cdot 10^{-7}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$
30	$1,48 \cdot 10^{-14}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$

$t, ^\circ C$	K_{H_2O}	$\sqrt{K_{H_2O}}$
35	$2,09 \cdot 10^{-14}$	-
40	$2,95 \cdot 10^{-14}$	$1,70 \cdot 10^{-7}$
50	$5,50 \cdot 10^{-14}$	$2,34 \cdot 10^{-7}$
60	$9,55 \cdot 10^{-14}$	$3,09 \cdot 10^{-7}$
70	$15,8 \cdot 10^{-14}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$
80	$25,1 \cdot 10^{-14}$	$5,01 \cdot 10^{-7}$
90	$38,0 \cdot 10^{-14}$	$6,17 \cdot 10^{-7}$
100	$55,0 \cdot 10^{-14}$	$7,41 \cdot 10^{-7}$

Таблица 8 . Произведение растворимости важнейших малорастворимых веществ(ПР), рПР – ПР кўрсаткичи

Формула веществ	ПР	рПР=-lgПР
Ag_3AsO_4	$1,0 \cdot 10^{-22}$	22,0
$AgBr$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
$AgCl$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
$BaCO_3$	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,29
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
$CaCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
CaC_2O_4	$2,6 \cdot 10^{-9}$	8,64
$Cr(OH)_3$ (Cr^{3+} , $3OH^-$)	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,20

SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
$\text{Zn(OH)}_2 (\text{Zn}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$7,1 \cdot 10^{-18}$	17,15

Приложение: $PP_K \cdot An_n = a_K^m \cdot a_{An}^n$

где, a_K – активность катиона; a_{An} – активность аниона. ($-\lg PP$).

Таблица 9. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов.

Комплексный ион и его диссоциация	Константа нестойкости, К
1	2
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$5,75 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{AgS}_2\text{O}_3^-] \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,51 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \Leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,75 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] \Leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,76 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$9,33 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] \Leftrightarrow \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$6,2 \cdot 10^{-36}$
$[\text{HgI}_4^{2-}] \Leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$[\text{HgBr}_4^{2-}] \Leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$2,2 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}] \Leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$

Таблица 10. Перенапряжение водорода и кислорода.

Плотность тока А/см ²	Водород		Кислород	
	гладкая платина	Платинированная, Pt	гладкая платина	Платинированная, Pt
0,001	0,024	0,015	0,720	0,400
0,010	0,068	0,030	0,850	0,520
0,100	0,290	0,041	1,280	0,640
1,000	0,680	0,048	1,490	0,770

Таблица 11. Величина (α_4) для ЭДТА в растворах с различными значениями pH.

pH	α_4	pH	α_4

2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$		7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$		8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$		9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$		10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$		11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
			12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

**Таблица 12. Квадраты,кубы,корни (кватратные и кубические)
чисел от 1 до 100**

n	n^2	n^3	$\sqrt{n}$	$\sqrt[3]{n}$
1	1	1	1,0000	1,0000
2	4	8	1,4142	1,2599
3	9	27	1,7321	1,7321
4	16	64	2,0000	2,0000
5	25	125	2,2361	2,2361
6	36	216	2,4495	2,4495
7	49	343	2,6458	2,6458
8	64	512	2,8284	2,000
9	81	729	3,0000	2,0801
10	100	1000	3,1623	2,1544
11	121	1331	3,3166	2,2240
12	144	1728	3,4641	2,2894
13	169	2197	6,056	2,3513
14	196	2744	3,7417	2,4101
15	225	3375	3,8730	2,4662
16	256	4096	4,0000	2,5198
17	289	4913	4,1231	2,5713
18	324	5832	4,2426	2,6207
19	361	6859	4,3589	2,6684
20	400	8000	4,4721	2,7144
21	441	9261	4,5826	2,7586
22	484	10648	4,6904	2,8020
23	529	12167	4,7958	2,8439
24	576	13824	4,8990	2,8845
25	625	15625	5,0000	2,9240
26	676	17576	5,0990	2,9625
27	729	19683	5,1962	3,0000
28	784	21952	5,2915	3,0366
29	841	24389	5,3852	3,0723
30	900	27000	5,4772	3,1072
31	961	29791	5,5678	3,1414
32	1024	32768	5,6569	3,1748

n	n^2	n^3	$\sqrt{n}$	$\sqrt[3]{n}$
51	2601	132661	7,1414	3,7084
52	2704	140608	7,2111	3,7325
53	2809	148877	7,2801	3,7563
54	2916	157464	7,3485	3,7798
55	3025	166375	7,4162	3,8030
56	3136	175616	7,4833	3,8259
57	3249	185193	7,5498	3,8485
58	3364	195112	7,5168	3,8709
59	3481	205379	7,6811	3,8930
60	3600	216000	7,7460	3,9149
61	3721	226981	7,8102	3,9365
62	3844	238328	7,8740	3,9579
63	3969	250047	7,9373	3,9791
64	4096	262144	8,0000	4,0000
65	4225	274625	8,0623	4,0207
66	4356	287496	8,1240	4,0412
67	4489	300763	8,1854	4,0615
68	4624	314432	8,2462	4,0817
69	4761	328509	8,3066	4,1016
70	4900	343000	8,3666	4,1213
71	5041	357911	8,4261	4,1408
72	5184	373248	8,4853	4,1602
73	5329	389017	8,5440	4,1793
74	5476	405224	8,6023	4,1983
75	5625	421875	8,6603	4,2172
76	5776	438976	8,7178	4,2358
77	5929	456533	8,7750	4,2543
78	6084	474552	8,8318	4,2727
79	6241	493039	8,8882	4,2908
80	6400	512000	8,9443	4,3089
81	6561	531441	9,0000	4,3267
82	6724	551368	9,0554	4,3444

33	1089	35937	5,7446	3,2075		83	6889	571787	9,1104	4,3621
34	1156	39304	5,8310	3,2396		84	7056	592704	9,1652	4,3795
35	1225	42875	5,9161	3,2711		85	7225	614125	9,2195	4,3968
36	1296	46656	6,0000	3,3019		86	7396	636056	9,2736	4,4140
37	1369	50653	6,0828	3,3322		87	7569	658503	9,3274	4,4310
38	1444	54872	6,1644	3,3620		88	7744	681472	9,3808	4,4480
39	1521	59319	6,2450	3,3912		89	7921	704969	9,4340	4,4647
40	1600	64000	6,3245	3,4200		90	8100	729000	9,4868	4,4814
41	1681	68921	6,4031	3,4482		91	8281	753571	9,5394	4,4979
42	1764	74088	6,4807	3,4760		92	8464	778688	9,5917	4,5144
43	1849	79507	6,5774	3,5034		93	8649	804357	9,6437	4,5307
44	1936	85184	6,6333	3,5303		94	8836	830584	9,6954	4,5468
45	2025	91125	6,7082	3,5569		95	9025	857375	9,7468	4,5629
46	2116	97336	6,7823	3,5830		96	9216	884736	9,7980	4,5789
47	2209	103823	6,8556	3,6088		97	9409	912673	9,8489	4,5947
48	2304	110592	6,9282	3,6342		98	9604	941192	9,8995	4,6104
49	2401	117649	7,0000	3,6593		99	9801	970299	9,9499	4,6261
50	2500	125000	7,0711	3,6840		100	10000	1000000	1000000	4,6416

Таблица 13. Логарифмы.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорционал қисмлар								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1034	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2579	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13

31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6994	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	9591	9597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	6620	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5

77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	3	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	3	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	3	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9633	0	1	1	2	3	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9680	0	1	1	2	3	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9727	0	1	1	2	3	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9773	0	1	1	2	3	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9818	0	1	1	2	3	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9868	0	1	1	2	3	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9586	0	1	1	2	3	3	3	4	4
97	9863	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	3	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	3	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	3	3	3	3	4

Таблица 14. Антилогарифмы.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорционал қисмлар								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	1	1	1	1	2	2	2	2
04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3

21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	3	4
29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5
35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2233	2239	1	1	2	2	3	3	4	4	5
37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	5	6
49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6
50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3014	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
66	4571	4581	4592	4603	4613	4324	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4874	1	2	3	4	6	7	8	9	10
69	4898	7909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11

71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	6	7	8	10	11	13
78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6106	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	12	13
80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

**Таблица 15.Константы устойчивости комплексов металлов с ЭДТА .
(температура $t = 20^{\circ}C$,и ионная сила $\mu = 0,1$)**

Катион	K_{MY}	$\lg K_{MY}$
Ag^{+}	$2,1 \cdot 10^7$	7,32
Mg^{2+}	$4,9 \cdot 10^8$	8,69
Ca^{2+}	$5,0 \cdot 10^{10}$	10,70
Sr^{2+}	$4,3 \cdot 10^8$	8,63
Ba^{2+}	$5,8 \cdot 10^7$	7,76
Mn^{2+}	$6,2 \cdot 10^{13}$	13,79
Fe^{2+}	$2,1 \cdot 10^{14}$	14,33
Co^{2+}	$2,0 \cdot 10^{16}$	16,31
Ni^{2+}	$4,2 \cdot 10^{18}$	18,62

Катион	K_{MY}	$\lg K_{MY}$
Cu^{2+}	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,80
Zn^{2+}	$3,2 \cdot 10^{16}$	16,50
Cd^{2+}	$2,9 \cdot 10^{16}$	16,46
Hg^{2+}	$6,3 \cdot 10^{21}$	21,80
Pb^{2+}	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,04
Al^{3+}	$1,3 \cdot 10^{16}$	16,13
Fe^{3+}	$1,3 \cdot 10^{25}$	25,10
V^{3+}	$7,9 \cdot 10^{25}$	25,90
Th^{4+}	$1,6 \cdot 10^{23}$	23,20

Таблица 16.. Различные методы осадительного титрования.

Титрант	Определяемый ион	Продукт реакции	Индикаторы
$K_4[Fe(CN)_6]$	Zn^{2+}	$K_2Zn_3[Fe(CN_2)_6]$	Дифениламин
$Pb(NO_3)_2$	SO_4^{2-}	$PbSO_4$	Эритрозин
$Pb(CH_3COO)_2$	PO_4^{3-} $C_2O_4^{2-}$	$Pb_2(PO_4)_2$ PbC_2O_4	Дибромфлуоресцин Флуоресцин
$Th(NO_3)_4$	F^-	ThF_4	Қизил ализарин
$Hg_2(NO_3)_2$	Cl^- , Br^-	Hg_2X_2	Бромфенол кўки
$NaCl$	Hg_2^{2+}	Hg_2H_2	Бромфенол кўки

Таблица 17. Окислительно-восстановительные индикаторлары

Индикатор	E_0^h , ($pH = 0$)	Изменение окраски индикатора	
		Окисление	Восстановление
Сафранин Т	0,24	Красная	Безцветная
Нейтральный красный	0,24	Красная	Безцветная
Индигомоносульфоновая кислота	0,26	Синяя	Безцветная
Индиготетрасульфоян кислота	0,37	Синяя	Безцветная
Метиленовый синий	0,53	Зеленовато-голубая	Безцветная
2,6-дихлофенолиндофенол	0,64	Синяя	Безцветная
2,6-дибромбензолиндофенол	0,67	Синяя	Безцветная
Дифениламин - дифенилбензидин	0,76	Фиолетовая	Безцветная
Дифениламинсульфоновая кислота	0,85	Фиолетово-красная	Безцветная
N-фенилантранилая кислота	1,08	Фиолетово-красная	Безцветная
1,10-Фенантролин-Fe (II)-комплекс	1,06	Бледно-голубая	Красная
Нитро-о-фенантролин- Fe (II)-комплекси	1,25	Бледно-голубая	Фиолетово-красная

Таблица 18. Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал pH		Изменение окраски	
	В воде	В ацетоне	Кислая форма	Щелочная форма
Метиловый фиолетовый (1-й переход)	0,13-0,5	-	жёлтая	зеленая
Метиловый зеленый	0,1-2,0	-	жёлтая	зеленая

Метилловый фиолетовый (2-й переход)	1,0-1,5	-	зеленая	синяя
Тимоловый синий (1-й переход)	1,2-2,8	2,4-4,0	красная	жёлтая
Тропеолин 00	1,4-3,2	-	красная	жёлтая
Метилловый фиолетовый (3-й переход)	2,0-3,0	-	синяя	фиолетовая
β -динитрофенол	2,4-4,0	-	безцветная	жёлтая
α -динитрофенол	2,8-4,4	-	безцветная	жёлтая
Метилоранж	3,0-4,4	1,0-2,7	красная	жёлтая
Бромфеноловый синий	3,0-4,6	6,5-8,3	жёлтая	синяя
Конго красный	3,0-5,2	-	сине-фиолетовая	красная
Ализариновый красный (1-й переход)	3,7-5,2	-	жёлтая	фиолетовая
γ -динитрофенол	4,0-5,4	-	безцветная	жёлтая
Метилловый красный	4,4-6,2	1,7-3,7	красная	жёлтая
п-нитрофенол	5,6-7,6	-	безцветная	жёлтая
Бромтимоловый синий	6,0-7,6	11,4-12,8	жёлтая	синяя
Нейтральный красный	6,8-9,0	-	красная	жёлтая
Тропеолин 000	7,6-9,0	-	коричнево-желтая	малиново-красная
Тимол кўки (1-й переход)	8,0-9,6	-	жёлтая	синяя
Фенолфталеин	8,2-10,0	-	безцветная	красная
Тимолфталеин	9,4-10,5	-	безцветная	синяя
Тропеолин 0	11,0-13,0	-	жёлтая	оранжево-коричневая желтая
Индигокармин	11,6-14,0	-	синяя	жёлтая
1,3,5-тринитробензол	12,2	-	безцветная	розовая

Таблица 19. Факторы пересчета в гравиметрическом анализе.

Определяемое вещество	множитель	
	N^*	$\lg N$
$Ag : AgCl$	0,7526	8765
$2Al : Al_2O_3$	0,5292	7237
$Al_2O_3 : 2Al(C_9H_6ON)_3$	0,1109	0448

Определяемое вещество	множитель	
	N^*	$\lg N$
$Na : NaCl$	0,3934	5948
$Na_2O : 2NaCl$	0,5303	7245
$Ni : Ni(C_4H_7N_2O_2)_3$	0,2032	3079

$Al_2O_3 : 2AlPO_4$	0,4180	6212		$2P : Mg_2P_2O_7$	0,2783	4445
$Ba : BaSO_4$	0,5884	7697		$2PO_4 : Mg_2P_2O_7$	0,8535	9312
$C : CO_2$	0,2729	4360		$P_2O_5 : Mg_2P_2O_7$	0,6379	8047
$Ca : CaO$	0,7147	8541		$Pb : PbSO_4$	0,6832	8345
$Ca : CaSO_4$	0,2944	4689		$Pb : PbCrO_4$	0,6411	8070
$Ca : CaC_2O_4 \cdot H_2O$	0,3838	5841		$S : BaSO_4$	0,1374	1380
$Cl : AgCl$	0,2474	3934		$SO_4 : BaSO_4$	0,4116	6144
$2F : CaF_2$	0,4867	6872		$H_2SO_4 : BaSO_4$	0,4202	6234
$2Fe : Fe_2O_3$	0,6938	8412		$Si : SiO_2$	0,4674	6697
$J : AgJ$	0,5405	7327		$Sn : SnO_2$	0,7876	8963
$K : KCl$	0,5245	7197		$Th : ThO_2$	0,8788	9439
$K_2O : 2KCl$	0,6318	8005		$Ti : TiO_2$	0,5995	7778
$K_2O : 2KClO_4$	0,3399	5314		$3U : U_2O_8$	0,8480	9284
$K_2O : K_2PtCl_6$	0,1938	2874		$2U : (UO_2)_2P_2O_7$	0,6667	8240
$2Mg : Mg_2P_2O_7$	0,2184	3393		$W : WO_3$	0,7930	8993
$2MgO : Mg_2P_2O_7$	0,3622	5589		$2Zn : Zn_2P_2O_7$	0,4291	6326
$MgO : Mg(C_9H_6ON)_2$	0,1289	1103		$Zn : Zn(C_7H_6O_2N)_2$	0,1936	2869
$Mo : PbMoO_4$	0,2613	4171		$Zr : Zr_2P_2O_7$	0,3440	5366

Таблица 20. Молекулярные массы веществ.

Химическая формула вещества	Молекулярная масса. гр	Химическая формула вещества	Молекулярная масса. гр
$AgBr$	187,78	$KClO_4$	138,55
$AgCl$	143,32	$KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$	218,16
AgJ	234,77	$KHC_8H_4O_4(KHP)$	204,23
$AgNO_3$	169,88	KJ	166,01
$Al(C_9H_6NO)_3$ оксинат алюминия	459,46	KJO_3	214,00
Al_2O_3	101,96	$KJO_3 \cdot HJO_3$	389,93
As_2O_3	197,84	$KMnO_4$	158,04
As_2O_5	229,84	KOH	56,11
$BaCl_2$	208,25	$KSCN$	97,18
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244,27	K_2CrO_4	194,20
$BaCO_3$	197,35	$K_2C_2O_7$	294,19
$BaCrO_4$	253,33	K_2O	94,20
BaO	153,34	K_2SO_4	174,27
$BaSO_4$	233,40	$La_2(C_2O_4)_3$	541,89
$CHCl_3$	119,38	$MgCl_2$	95,22

CO_2	44,011	$MgCO_3$	84,32
$C_2H_4(OH)_2$	62,07	$MgNH_4PO_4$	137,32
C_4H_9OOH <i>гидроперекись</i> <i>трет – бутила</i>	90,13	MgO	40,31
C_6H_5Br	157,02	$Mg_2P_2O_7$	222,57
$CaCO_3$	100,09	MnO_2	86,94
CaC_2O_4	128,10	MoO_3	143,94
$CaMg(CO_3)_2$	184,41	$NH_2CO_2NH_2$ мочевина	60,05
CaO	56,08	$NH_2(C_2H_9O_3)(THAM)$	121,14
$Ca(OH)_2$	74,10	NH_3	17,031
$CaSO_4$	136,14	NH_4Cl	53,49
$Ca_3(PO_4)_2$	310,18	NH_4OH	35,05
$Ce_2(C_2O_4)_3$	544,47	$(NH_4)_2C_2O_4$	124,10
CeF_3	197,12	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	548,23
Cr_2O_3	152,00	$(NH_4)_2SO_4$	132,14
CuO	79,54	$NaAl(SiO_3)_2$	202,14
CuS	95,60	$NaBr$	102,90
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,68	$NaCH_3COO$	82,04
FeO	71,85	$NaC_6H_5CO_2$	144,10
FeS	87,91	$NaCl$	58,44
FeS_2	119,97	NaF	41,99
Fe_2O_3	159,69	$NaHCO_3$	84,01
Fe_3O_4	231,54	Na_2CO_3	105,99
$2Fe_2SO_3 \cdot 3H_2O$	337,58	$Na_2C_2O_4$	134,00
CH_3COOH	60,05	$NaOH$	40,00
HCl	36,46	Na_2O	61,98
HJO_4	191,91	Na_2SO_4	142,04
HNO_3	63,02	P_2O_5	141,95
$H_2C_2O_4$	90,04	$PbCl_2$	278,10
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126,07	$PbCrO_4$	323,19
H_2S	34,08	PbO_2	239,19
H_2SO_3	82,08	$PbSO_4$	303,25
H_2SO_4	98,08	SO_2	64,06
H_3PO_4	98,00	SO_3	80,06
H_5JO_6	227,94	SiO_2	60,09

$HgCl_2$	271,50	$SnCl_2$	189,61
Hg_2Cl_2	472,13	$SrCO_3$	147,63
KBr	119,01	ThO_2	264,04
$KBrO_3$	167,01	TiO_2	79,90
KCl	74,56	U_3O_8	842,09
		V_2O_5	181,88
		ZnO	81,37

Литература

- 1.Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М., 2018. – 504 с.
- 2.Алексеев В.Н. Курс качественный химического полумикроанализа. – М. 2013. – 584 с.
- 3.Алимарин И.П., Ушакова Н.Н. Справочное пособие по аналитической химии. – М. 2007. – 102 с.
- 4.Выгодский М.Я. Справочник по элементарной математике. – М. 1978. – 335 с.
- 5.Сидорская Э.А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. М. 2011. – 108 с.
- 6.Логинов Н.Я., Орлова М.Н. Сборник задач и упражнений по качественному анализу. – М., 2016. – 232 с.
- 7.Логинов Н.Я. Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. – М., 2019. – 479 с.
- 8.Ляликов Ю.С. Физико-математические методы анализа. – М.; Л., 2014. – 557 с.

60710400-«Экология и охрана окружающей среды»
Тесты по предмету
«Аналитическая химия и ФХА»

№1 Литературный источник: Алексеев В.Н. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Москва, : Госхимиздат, 2011. – 20 стр.

Степень сложности– 2

Аналитическая химия и физико-химический анализ – это наука:
*Разрабатывающая теоретические основы и методы химического анализа.
изучающая теоретические основы физического анализа.
изучающая теоретические основы количественного анализа.
изучающая теоретические основы качественного анализа.

№2 Литературный источник: Литературный источник: Алексеев В.Н. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Т.: Москва, Госхимиздат, 2011. – 24 стр.

Степень сложности– 2

Чего изучает предмет аналитическая химия и физико-химический анализ?
*Предмет изучает химические методы анализа
изучает основы химии
изучает основы физики
изучает основы математики

№ 3.Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Москва.изд.” Химия”2017. – 163 стр.

Степень сложности– 2

Что происходит если добавить реактив Несслера к смеси катионам первой аналитической группы и под действием холодной воды выпадает белый осадок $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и это катион... ?
* K^+
NH_4^+ , Mg^{+2}
NH_4^+ , Na^+
K^+ NH_4^+

№4 Литературный источник: Алексеев В.Н. Аналитическая химия. Учебник. том1. –: Москва, Госхимиздат, 2011. – 24 стр.

Степень сложности– 2

Практической задачей аналитической химии является:
*Установление химического состава веществ или их смесей.
установление состава веществ
установление качественного состава веществ
установление количественного состава

№ 5 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Москва.изд.” Химия”2017. – 21 стр.

Степень сложности– 2

К чему основан химические методы анализа?
* Химический анализ основан на химические реакции
на изменение цвета растворов
основан на осаждение
основан на выделение газа

№6 Литературный источник Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Москва.изд.” Химия”2017. – 22 стр.

Степень сложности– 2

На какие анализы делится: аналитическая химия
*Качественный и количественный анализ.
теоретическая и практическая химия.
. теоретическая и химическая.
Не делится

№7 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 21 стр.

Степень сложности– 2

В химических методах анализа применяются реакции с внешним эффектом:
**Выделение газов, образование окрашенных растворов, выпадение осадка.
изменение состава
выделение пара
Ничего не наблюдается

№8 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 24 бет.

Степень сложности– 1

Химическая реакция-это
*При добавление одного раствора другой раствор образуется новое соединение.
к одному раствору добавляется второй раствор
получение осадка
выделение газа

№9 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 21 стр.

Степень сложности– 2

На чем основан физический метод анализа?
*Физический метод основан на измерение физических параметров определяемого вещества без химических реакций
физический метод основан на измерение температуры вещества
физический метод основан на измерение давление неизвестного вещества
физический метод основан на взвешивание

№10 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Москва.изд.” Химия”2017. – 22 стр.

Степень сложности– 2

На чем основаны физико- химические методы?
*Оно основано на измерение физических параметров с помощью химических реакций
основано на химические реакции
основано на измерение физических параметров
основано на измерение объема

№11 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Москва.изд.” Химия”2017. – 25 стр.

Степень сложности– 2

Какие условия должны быть при проведение аналитических реакций?
*Концентрация, температура и среда должно быть нужном количестве
концентрация должно быть нужном количестве
температура должно быть нужном количестве
объем должно быть нужном количестве

№12 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 20 стр.

Степень сложности– 1

Какие реакции называют чувствительными?
*В чувствительных реакциях концентрация определяемого вещества должно быть очень малом количестве
концентрация определяемого вещества должно быть большом количестве
концентрация определяемого вещества должно быть в нужном количестве
концентрация определяемого вещества должно быть без придела

№13 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 35 стр.

Степень сложности– 1

При какой среде попадает в осадке хромат бария ?
* $pH = 4 - 6$
$pH = 10$
$pH = 12$
$pH = 14$

№14 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 22 стр.

Степень сложности– 2

Что такое открываемый минимум?
*Это- реакция который можно проводить даже с одной каплей неизвестного вещества (10^{-6} мг)
это- реакция который можно проводить даже с десяти каплей
это- реакция который можно проводить даже с 10 миллилитром
это- реакция который можно проводить даже с 100 мл

№15 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 23 стр.

Степень сложности– 3

Какие реакции подчиняются закону действия масс?
*Обратные реакции подчиняются закону действия масс
необратимые подчиняются закону действия масс
окислительные подчиняются закону действия масс
восстановительные подчиняются закону действия масс

№16 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 22 стр.

Степень сложности– 2

Как называются процесс ионизации слабых электролитов?
*Обратный процесс
необратимый процесс
процесс разделения
процесс растворения

№17 №7 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Т.: Москва.изд.” Химия”2017. – 45 стр.

Степень сложности– 3

Что означает закон- разбавления Освальда?
*Степень ионизации слабых электролитов связано с концентрацией
степень ионизации слабых электролитов не связано с концентрацией
степень равновесия связано с концентрацией

степень равновесия связано с температурой

№18 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 20 бет.

Степень сложности– 1

Сколько молей есть в одном литре воды?
*55 моль
5 моль
1, 5 моль
10 моль

№19 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 24 бет.

Степень сложности– 2

Что такое pH ?
*Это обратный логарифм молярной концентрации водородных ионов
это молярная концентрации водородных ионов
это нормальная концентрации водородных ионов
это концентрация неизвестных ионов

№20 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –: Москва, Выс.школа.2008. – 47 стр.

Степень сложности– 2

Что такое буферные системы?
*Буферные системы удерживает pH раствора до конца анализа
не удерживает pH раствора до конца анализа
резко изменяет pH раствора до конца анализа
действует на pH раствора до конца анализа

№21 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 51стр.

Степень сложности– 3

Что такое гидролиз солей?
*Реакция ионов воды и ионами солей
реакция ионов воды с кислотой
реакция ионов воды с кислотными остатками
реакция ионов воды с щелочи

№22 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 189 стр.

Степень сложности– 3

Что такое групповой реагент?
*Это реагент, который входит в реакцию со всеми элементами аналитической группы и даёт осадок
это характерный реагент
это реагент общий
это реагент для воды

№23 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 104 стр.

Степень сложности– 2

Качественный анализ – это:
*Определение из каких ионов, атомов или молекул состоит исследуемое веществ.
определение количества атомов.
определение количества ионов.
определение количеств ионов, атомов веществ.

№24. Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Москва.изд.” Химия”2017. – 190 стр.

Степень сложности– 2

Осадок оксалата бария в каких растворителях можно растворить?
*Соляная кислота
вода
уксусная кислота
гидроксид аммония

№25 Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. – Т.: Москва.изд.” Химия”2017. – 22 стр.

Степень сложности– 2

Количественный анализ – это:
*Определение в каком количестве ионы, атомы или молекулы находятся в исследуемом растворе.
определение физических свойств веществ.
определение из каких молекул состоит исследуемое веществ.
определение химических свойств веществ.

№26 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –.: Москва.изд.” Химия”2017. – 22 стр.

Степень сложности– 2

Какие методы анализа существуют в аналитической химии и ФХА?
*Химические, физические, физико-химические методы.
химические методы.
физические методы.
теоретические и практические методы.

№27 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. –.: Москва.изд.” Химия”2017. – 144 стр.

Степень сложности– 2

К какому анализу относят дробный и систематический методы?
*Качественный анализ.
количественный.
физический
химический

№28 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – : Москва.изд.” Химия”2017. – 104 стр.

Степень сложности– 2

Каким путем можно проводить аналитические реакции?
*Сухим и мокрым путем
сухим путем
мокрым
капельным

№29 Литературный источник: Миркомиллова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 20 бет.

Степень сложности– 2

Какой показатель pH у нормальной среды?
*pH=7
pH=1
pH=10

pH=3

№30 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 20 бет.

Степень сложности– 1

Какой показатель pH у сильно кислой среды?
*pH=1-3
pH=7
pH=10
pH=11

№31 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 20 бет.

Степень сложности– 1

Какой показатель pH у щелочной среды?
*pH=10-14
pH=7
pH=3
pH=1

№32 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Москва.изд.” Химия”2017. – 21 стр.

Степень сложности– 3

В зависимости от количества определяемого вещества в качественном анализе различают:
*Макрометоды, полумикрометоды, микрометоды, ультрамикрометоды.
Ультрамикро и простые методы.
Микро и сложные методы
Полумикро и систематические методы

№33 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Т.: Москва.изд.” Химия”2017. – 159 стр.

Степень сложности– 2

На смесь I группы катионов добавили реактив Несслера что нужно делать чтобы определить катион Калий?
*Связать I группы катионов с аммонием
связать катион натрия
связать катион магния
связать катион калия

№34 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Москва.изд.” Химия”2017. – 159 стр.

Степень сложности– 2

При систематическом анализе каким реагентом и на какой среде можно определить катион Mg^{+2}
* $NH_4OH + NH_4Cl$ Na_2HPO_4
Na_2HPO_4
Na_2CO_3
NH_4OH

№35 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Т.: Москва.изд.” Химия”2017. – 64 стр.

Степень сложности– 2

Какой осадок должен выпадать при гравиметрическом анализе?
*Крупнокристаллический
аморфный
мягкий
мелкий

№36 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том1. – Москва.изд.” Химия”2017. – 198 стр.

Степень сложности– 3

Из смеси второй группы катионов как можно и с каким реактивом определить катион Ba^{+2} ?
* $K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa$
$K_2Cr_2O_7 + HCl + H_2O$
$K_2Cr_2O_7 + H_2O + NaOH$
$(NH_4)_2CO_3 + HCl + H_2O$

№37 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. томи2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 159 стр.

Степень сложности– 3

Количественный анализ предназначен:
*Для определения количественных соотношения составных частей исследуемого вещества
для определения качества
для определения соотношения
для определения ионов

№38 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 160 стр.

Степень сложности– 2

Количественный анализ даёт возможность обнаружить:
*Количественный состав, молекулярный состав, содержание отдельных компонентов смесей
качественный состав
молекулярный состав
содержание компонентов

№39 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 161 стр.

Степень сложности– 2

Задача количественного анализа:
*Определения разнообразных реакционноспособных (активных) атомов и функциональных групп различных соединений
качественный состав
молекулярный состав
содержание компонентов

№40 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. томи2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 162 стр.

Степень сложности– 3

Что такое функциональный анализ?
*Совокупность химических, физических и физико- химических методов применяемых для решения количественного состава вещества
это сложный анализ

это качественный анализ
это количественный анализ

№41 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 164 стр.

Степень сложности– 3

На чем основан количественный анализ
*Количественный анализ основан на точном измерением массы и объема определяемых веществ вступающие реакцию с определенными веществами
количественный анализ основан на точность измерения
количественный анализ основан на точность объема
количественный анализ основан на взвешивание

№42 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 20 бет.

Степень сложности– 3

Какое определение показывает буква "N" в анализе?
* Показывает нормальную концентрацию
показывает массу вещества
показывает размер вещества
показывает плотность раствора

№43 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 56 бет.

Степень сложности– 3

Какое определение показывает буква "T" в анализе?
* Показывает на титр концентрацию раствора
показывает температуру раствора
показывает плотность раствора
показывает на чистоту вещества

№44 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 56 бет.

Степень сложности– 3

Какое определение показывает буква “V” ?
* Показывает объём раствора
показывает летучесть раствора
показывает нестабильность раствора
Указывает на плотность раствора

№45 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 64 бет.

Степень сложности– 3

Какое определение показывает буква “M”?
*Показывает молекулярную массу вещества
растворимость и плотности
показывает концентрацию
ионная сила и величина

№46 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 166 бет.

Степень сложности– 3

К чему равен рН дистиллированной воды?

*pH=7
pH=5
pH=6
pH=8

№47 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 3

На какие анализы входит в химический анализ?
* Взвешивание, объемные и газовые методы
кислотные и щелочные методы о
окислительно-восстановительные методы
методы редиометрии и оксидометрии

№48 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 159 стр.

К раствору второй группы катионов добавили K_2CrO_4 и появился жёлтый осадок. Скажите пожалуйста, какой катион находился в растворе?
* Ba^{+2}
Sr^{+2} Ca^{+2}
Sr^{+2} , Cl^{-}
Ca^{+2} , Na

№49 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 1

Количественный анализ это:
*Совокупность химических, физических, физико- химических методов исследования. позволяющих с требуемой точностью определить в образце анализируемого вещества количественные содержание отдельных составных
совокупность химических методах
совокупность физических методах
совокупность физико-химических методах

№50 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 200 стр.

Степень сложности– 1

Кто является основоположником объемного анализа?
*Французский ученый Ж.Л.Гей--Люссак
Жан Батис Ломарк
Шарль
Бойль-Марриот

№51 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 234 стр.

Степень сложности– 1

Какой катион из III-аналитической группы даёт темно-синий (берлинский лазур) осадок с $K_4[Fe(CN)_6]$?

$* Fe^{+3}$
Ni^{+2}, Ba^{+2}
Mn^{+2}, Ca^{+2}
Fe^{+2}, Mg^{+2}

№ 52 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П..

Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 156 стр.

Степень сложности– 3

Что такое титрование?
*Титрование-это процесс непрерывно контролируемого постепенно смешивания измеренного количества твердого, жидкого или газообразного вещества, точно измеренного объема стандартного раствора реагента и исследуемым вещество
титрование-это добавление одного раствора к другому
титрования- это перемешивания
титрование-это смешивание

№53 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 157 стр.

Степень сложности– 1

Какие растворы применяют в титрование?
*стандартный раствор
сложный раствор
смешанный раствор
разные растворы

№54 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 158 стр.

Степень сложности– 1

Какие требования предъявляются к реакциям, использующимся в титриметрическом анализе?
*Реакция должна протекать быстро и до конца
реакция должна протекать
реакция протекать медленно
реакция должна с осаждением

№55 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 234 стр.

Степень сложности– 1

Как должна фиксироваться точка эквивалентности?
Точка эквивалентности должна фиксироваться резко и точно
точка эквивалентности должна определяться медленно
точка эквивалентности фиксировать
точка эквивалентности должна фиксироваться не заметно

№56 Литературный источник: Миркомиллова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 1

В течении какого времени должен фильтроваться осадок?
В течении 3х часов

5 часов
10 часов
15 часов

№ 57 **Литературный источник:** Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 234 стр.

Степень сложности– 2

Какие реакции используются в титриметрическом анализе?
*Все указанные реакции
окислительно-восстановительные реакции
реакции нейтрализации
реакции осаждения

№58 **Литературный источник:** Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 236 стр.

Степень сложности– 1

Какие методы титрования используются в кислотно-основном методе?
*Правильное, обратное, косвенное титрование
непрямое и правильное
обратное титрование
неправильное титрование

№59 **Литературный источник:** Миркомиллова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

В какой pH находится эквивалентная точка при титровании сильной кислоты сильным основанием?
*pH=7
pH=8-10
pH=8-9
pH=9-10

№60 **Литературный источник:** Миркомиллова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Каков pH раствора NaOH с нормальностью, равной 0,01 н?
*pH=12
pOH=20
pH=16
pH=14

№61 **Литературный источник:** Миркомиллова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Укажите высокую кислотность раствора HCl ?
* $[H^+] = 1 \cdot 10^2 \text{ г-ион/дм}^3$
$[H^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/дм}^3$
$[H^+] = 2 \cdot 10^{+2} \text{ г-ион/дм}^3$
$[H^+] = 10^{+4} \text{ г-ион/дм}^3$

№62 **Литературный источник:** Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 234 стр.

Степень сложности– 3

Классифицируйте объемный анализ
*Метод нейтрализации, кислотно-основное титрование, метод-окисление-восстановления, метод комплексообразования.

метод осаждения, метод комплексообразования,
хроматографический метод, газовый анализ
метод, газовый анализ

№63 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 234 стр.

Степень сложности– 1

Какие виды титрования вы знаете?
*Прямое титрование , косвенное титрования, обратное титрование
сложное титрование, титрование заместителя
сложное титрование
титрование заместителя

№64 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 234 стр.

Степень сложности– 1

На каком приборе проводится титрование?
*В коническом стеклянном колбе
осуществляется в цилиндре
осуществляется на весах
пипетками

№65 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 67стр.

Степень сложности– 1

Для чего нужна воронка?
* Для фильтрации
для точности
для охлаждения
для нагрева

№66 Литературный источник: Миркомиллова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 8 бет.

Для чего нужна горелка?
*Для нагрева и активации растворов
для растворения
для разделения
для испарения

№67 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 3. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 50стр.

Степень сложности– 1

Для чего нужна инфракрасная лампа?
* Необходимо для испарения и сушки
необходимо для охлаждения
необходимо для экстракции
необходимо для пропаривания

№68 Литературный источник: Миркомиллова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 54 бет.

Какие нагревательные приборы используются при анализе?
*Используются водяные и песочные ванны, электрические плиты.
контейнеры, заполненные воздухом
стеклянные емкости

химические огнеупорные контейнеры

№69 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 67 стр.

Степень сложности– 1

Вымиватель это-..
*Прибор для вымывания осадка
прибор для выделения осадка
прибор для получения твердого вещества
прибор для осаждения

№70 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 24 стр.

Степень сложности– 1

Что такое грамм эквивалент?
Грамм эквивалент это количества вещества, выраженное в граммах который данный реакции соответствуют эквивалентно 1,008 весовой части водорода или 8 весовым частям кислорода
грамм эквивалент это количества вещества в граммах
грамм эквивалент — это количества вещества в тоннах
грамм эквивалент это количества в килограммах

№71.Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. — Т.: Ўзбекистон, 2010. — 90 бет.

Степень сложности– 1

Какие жесткости воды вы знаете?
*Временная, постоянная, общая
устраняемые
карбонатные
оксалатные

№72 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 84 стр.

Степень сложности– 1

Что такое окисления?
*Окислением называют реакцию, связанную с потерей частиц ей электронов
окисление-это реакция кислородом
окисление-это потеря ионов
окисления- это реакция щелочью

№73 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 47 стр.

Степень сложности– 1

Какая способность есть у буферных растворов?
**Поддерживать среду
менять среду
разрушать сред
уменьшить число среды

№74 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 48 стр.

Степень сложности– 1

Что будет происходить, если буферная емкость будет большой?
*Концентрация компонентов буферной смеси будет большой
ничего не меняется
концентрация уменьшится
концентрация не меняется

№75 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 433 стр.

Степень сложности– 1

На чем основано жесткость воды?
*На количество минералов находящийся в воде
на основе чистоты
на основе pH
на основе цвета воды

№76 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 433 стр.

Степень сложности– 1

Если в составе воды много минералов как называют такую воду?
*Вода, жесткая
чистая
мягкая
грязная
газовый слой

№77 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 433 стр.

Степень сложности– 1

Укажите агрегатное состояние воды:
*Жидкое ,газообразное ,твёрдое
жидкое
газообразное твёрдое
твёрдое

№78 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 43 стр.

Степень сложности– 2

К чему приводит обратимые реакции?
*Равновесному состоянию процесса
к уменьшению объема
к увеличению давлению
к увеличению скорости

№79 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 165 стр.

Степень сложности– 1

Каким реактивом открывают катион аммония?
*Реактивом Несслера в щелочной среде
едким калием
соляной кислотой
раствором натрия хлорида

№80 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 64 стр.

Степень сложности– 2

От чего зависит скорость осаждения?
* От концентрирования; от температуры; от смешивания.
от растворимости.
от разбавления
от чистоты

№81 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 126 стр.

Степень сложности– 1

Как повысить селективность?
* формированием среды; связывание внешних ионов.
экстрагированием
добавлением реагента
осаждением

№82 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 39 стр.

Степень сложности– 1

. От чего зависит жесткость воды?
* Зависит от количества ионов кальция и магния.
зависит от чувствительности к реакции.
зависит от pH среды
К количеству ионов железа

№83 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 234 стр.

Степень сложности– 1

. Что образуется при закипании жесткой воды?
*Образуется осадок.
там будет кислота.
там будет щелочь.
там будет соль.

№84 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 186 стр.

Степень сложности– 1

. Каковы ошибки наблюдаются при титриметрическом анализе?
*Систематический; случайные; грубые ошибки
ошибки не наблюдаются
грубая ошибка
ошибка человека

№85 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 23 стр.

Степень сложности– 1

Какие растворы используются при анализе аналитической химии?
Концентрированный; прозрачный; бесцветный
разбавленный водой.
неизвестные решения.

органические растворы.

№86 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 69 стр.

Степень сложности– 1

Как можно отделить раствор от осадка?
*С помощью центрифуги
с помощью пробирки
с помощью фильтровальной бумагой
с помощью реагентом

№87 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 18 стр.

Степень сложности– 1

Из чего состоит изучение предмета аналитической химии?
*Изучает методы анализа вещества.
теоретические основы химии
химические реакции .
основы химии

№88 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том . –: Москва.изд.” Химия”2017. – 26 стр.

Степень сложности– 1

С каким прибором в аналитической химии взвешивают точный вес вещества?
*С помощью аналитического веса
взвешивают механически.
взвешивают в ручную.
с помощью простого веса

№89 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 140стр.

Степень сложности– 1

Какие материалы используются в фильтровании осадка?
* Фильтровальные бумаги .
простая бумага
сетка .
материал

№90 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 216 стр.

Степень сложности– 1

Каким групповым реагентом определяют и осаждают третью аналитическую группу катионов?
*Аммоний сульфид, осаждаются в виде сульфида
калий гидроксид в виде гидроксида
соляная кислота в виде хлорида
азотная кислота в виде нитратов

№91 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 234 стр.

Степень сложности– 1

Степень сложности– 1

Что такое титр?

*Это количества растворенного вещества в одном миллилитре раствора
это количества растворенного вещества
это растворенное вещество
это количества нерастворенного вещества

№92 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 20 стр.

Степень сложности– 2

Что такое процентная концентрация?
*Это количества растворенного вещества в 100 граммах
это количества растворенного вещества
это количества растворенного вещества в кг
это количества растворенного вещества тоннах

№93 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 20 стр.

Степень сложности– 2

Что такое нормальная концентрация?
*Это количества растворенного вещества грамм-эквивалента в одном литре раствора
это количества растворенного вещества
это количества растворенного вещества в кг
это количества растворенного вещества тоннах

№94 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 140 стр.

Степень сложности– 1

Какая посуда используется для объемного анализа?
*Мерная колба, пипетка, бюретка
колба
весы
холодильник

№ 95 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 20 стр.

Степень сложности– 1

Какие методы включают себя количественный анализ:
**Весовой анализ, объемный анализ
технический анализ
газовый анализ
системный анализ

№96 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 50 стр.

Степень сложности– 1

Весовой анализ это:
*Метод количественного анализа при котором количественный состав анализируемой вещества устанавливают на основании измерения масс
это спектральный анализ
это титрование
это-системный анализ

№ 97 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 80 стр.

Степень сложности– 3

Что будет происходить если константа равновесия меньше единицы?
**Реакция практически обратимая
ничего не меняется
концентрация не меняется
концентрация уменьшается

№98 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 216 стр.

Степень сложности– 1

К какой аналитической группе относится катион простой сухой соли если соль окрашено?
*Третьей
первый, пятый
первый, четвертый
первый, шестой

№99 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 3. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 23 стр.

Степень сложности– 1

На какие методы подразделяются физико-химические методы анализа?
* Подразделяется на электрохимические, спектральные, хроматографические и другие методы.
он делится на кондуктометрический и потенциометрический методы.
хроматографические методы разделены.
он делится на полиарографический и люминесцентный методы.

№ 100. Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 80 стр.

Степень сложности– 1

На чем основан электрохимический метод анализа?
* Основано на измерении физического параметра (потенциала, силы тока, электропроводности) раствора в процессе химических реакций.
он основан на измерении раствора в процессе химических реакций.
абсорбция раствора в сорбенты основана на измеренных.
она основана на образовании осадка.

№101. Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 59 стр.

Степень сложности– 1

Какой из перечисленных ниже гидроксидов растворим в избытке NaOH?
* $Al(OH)_3$
$Ni(OH)_3$, KOH
$Co(OH)_2$, NaOH
$Mn(OH)_2$, FeO

№102 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 429 стр.

Степень сложности– 1

Из скольких катионов и анионов составляется простая, сухая соль?

* Один катион и один анион
один катион
один анион
только ион

№103 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 79 стр.

Степень сложности– 2

Как называют перегруппировку в индикаторах?
* Таутомерия
хроматография
спектроскопия
титрование

№104 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

Кондуктометрия основана на...
*Измерении электропроводности и измерение сопротивления раствора
измерении потенциала электрода;
измерении количества электричества;
измерении сопротивления раствора.

№105 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

Потенциометрия основана на...
*Измерении ЭДС гальванического элемента, состоящего из индикаторного и стандартного электродов измерения удельной электропроводности раствора и использовании формулы Нернста;
измерении удельной электропроводности раствора
измерении индикатора раствора
измерении потенциала индикаторного электрода.

№106 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

Ионселективные электроды...
*Бывают твёрдые и мембранные
бывают искусственные;
бывают стеклянные;
бывают жидкие

№107 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

С помощью ионно-обменной хроматографии можно...
*Разделяют неэлектролиты; умягчают жёсткую воду;
определяют концентрацию
определять этиловый спирт
разделяют электролиты.

№108 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

Спектральные методы анализа...
* Основаны на измерении интенсивности электромагнитного излучения, которое поглощается или испускается анализируемым веществами
основаны на измерении поглощения веществом
на исследовании спектров отражения веществ;
основы на электромагнитное излучение.

№109 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 3

Молекулярная спектроскопия основана...
на получении и анализе спектров поглощения молекул;
анализе спектров испускания ионов
поглощения радио излучения;
спектров эмиссии катионов.

№110 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 3

Фотометрический анализ основан...
*На измерении поглощения излучения оптического диапазона;
на исследовании способности молекул
на деформации молекул
на анализе сорбционной способности

№111 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 3

Нефелометрия позволяет...
*Анализировать мутные растворы; определять размер частиц в коллоидных растворах;
анализировать прозрачные растворы;
анализировать окрашенные растворы
определять концентрацию растворов

№112 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

Турбидиметрия...
*Позволяет анализировать растворы, содержащие мелкие частицы;
б) основана на измерении интенсивности света
в) позволяет анализировать оптически вещества;
г) является атомной спектроскопии.

№113 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

Спектрофотометрия...
*Основана на измерении интенсивности рассеивания света анализируемым раствором; использует монохроматическое излучение;
это анализ прозрачных растворов
это анализ непрозрачных растворов
это анализ растворов

№114. Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

УФ - спектроскопия...

*Исследует переходы валентных электронов; основана на поглощении молекулами УФ – излучения;
основана на испускании молекул
основана на ИК– излучения
основана на взаимодействии атомов.

№115 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

ИК – спектроскопия...
*Основана на поглощении молекулами ИК – излучения; исследования молекулярных колебаний
основана на испускании молекул
позволяет исследовать газы
исследует излучения видимого диапазона.

№116 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

. Рефрактометрия основана...
*На определении показателя преломления; на измерении угла вращения поляризованного света;
на поляризацию
на измерении частиц в магнитного поля
на взаимодействии ядер с атомами

№117 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

Метод ЯМР...
а) используют для анализа веществ, атомы которых имеют ядра с нечётным количеством протонов;
основан на постоянством магнитным полем
основан на оптическую активность веществ
основан на анализе спектров люминесценции.

№118.Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

ЭПР – спектроскопия...
*Позволяет определять структуры молекул и концентрации веществ, имеющих неспаренные электроны;
основана на взаимодействии внешних электронов
использует магнитный резонанс атомов
основана на явлении резонанса ядер атомов.

№119 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 433 стр.

Степень сложности– 1

Какой раствор используют для определения титра соляной кислоты?
**Тетрабарат натрия
едкий калий
едкий натрий
хлорид натрия

№120 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 434 стр.

Степень сложности– 1

Какой должен быть у раствора 0,001н NaOH ?
* $pH = 11$

$pH = 6$
$pH = 9$
$pH = 3$

№121 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 434 стр.

Степень сложности– 1

Какой pH должен быть у 0.001н раствора CH_3COOH ?
* $pH = 3$
$pH = 6$
$pH = 9$
$pH = 11$

№122 Литературный источник: Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 434 стр.

Степень сложности– 1

Какой pH должен быть у раствора 0.1н стандартного раствора HCl ?
* $pH = 1$
$pH = 6$
$pH = 9$
$pH = 11$

№123 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 75 стр.

Степень сложности– 2

С помощью какого индикатора определяют конец титрования в комплексонометрии?
*Металл хромовые индикаторы
метил оран
фенол фталеин
трилон-Б

№124 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 76 стр.

Степень сложности– 2

Чем вызывается изменения цвета индикатора?
* Изменение цвета индикатора вызывается смещения равновесия диссоциации
изменение цвета вызывается ничем
изменение цвета вызывает изменение концентрации
вызывается реакциями разложения

№125 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 81 стр.

Степень сложности– 3

Может ли индикатор существовать в двух формах?
* Один и тот же индикатор может существовать в двух формах с разным строением молекул
в двух формах не может существовать

в двух формах может существовать образуя осадок
в двух формах может существовать образуя раствор

№126 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 136 стр.

Степень сложности– 3

Какие основные характеристики имеют стандартные растворы?
*Титр, нормальность, поправочный коэффициент
полярность
титр
коэффициент разделения

№127 Литературный источник: Миркомилова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 24 бет.

Степень сложности– 1

Какая нормальность у концентрированной серной кислоты?
*2.04н
8н
4,3н
9,8н

№128 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 41 стр.

Степень сложности– 1

По количеству катионов и анионов на сколько делиться природные воды?
*4
3
2
1

№129 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 44 стр.

Степень сложности– 1

Что называется, осаждаемой формой?
*Осадок, образованный под действием осадителя.
форма кристаллическая.
форма бесцветная
форма аморфная.

№130 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 84 стр.

Степень сложности– 1

Какой индикатор используется в йодометрии?
*Индикатор крахмал
дифениламин
метил красный
лакмус

№131 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 194 стр.

Степень сложности– 3

Каким реагентом можно устранить Sr^{+2} при определении Ca^{+2} ?
*Гипсовая вода
аммонием
фосфатом
карбонатом

№132 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 134 стр.

Степень сложности– 2

На чем основан гравиметрический анализ?
*На взвешивании чистого вещества или осадка
на титровании вещества
на гигроскопичность
на процеживание

№133 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 39 стр.

Степень сложности– 1

Что такое показатель качества воды?
*Жесткость, мутность, бактериальные показатели, количество тяжелых металлов
жесткость
бактериальные показатели
количество тяжёлых металлов

№134 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 234 стр.

Степень сложности– 3

Объемный анализ это
**Метод основанный на измерение массы объема и раствора реактива известной концентрации, реагирующего с определенном количеством анализируемого вещества
метод основанный на измерение массы
метод основанный на измерение веса
метод основанный на взвешивание

№135 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 234 стр.

Степень сложности– 1

Что такое весовая форма?
*Весовая форма это соединения в виде которого определяемую составную часть взвешивают
весовая форма это осадок
весовая форма это раствора
весовая форма это кристаллический осадок

№136 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 234 стр.

Степень сложности– 3

Что такое индикаторы?

*Индикаторы это вещества изменяющее свой цвет в определенном интервале значений pH среды которую оно видено
это высокомолекулярные соединения
это вещества изменяющее свой цвет
это полимеры

№137 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 234 стр.

Степень сложности– 3

Где используют индикаторы?
*Индикаторы используют в методы нейтрализации
используют в хроматографии
используют газовом анализе
используют спектральным анализе

№138 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 84 стр.

Степень сложности– 3

Какой раствор считается рабочим в методе пермангонометрии?
*Перманганат калия
соляная кислота
фосфорная кислота
азотная кислота

№139 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 55 стр.

Степень сложности– 2

Количественный анализ классифицируется на:
*Гравиметрический, титриметрический, физический, физико- химический
потенциометрический, кондуктометрический
спектральный, физико- химический
физический, химический

№140 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 136 стр.

Степень сложности– 3

По характеру химическая реакция титриметрический метод делится:
*Кислотно- основной титрование, окислительно- восстановительное титрование
метод обменного разложения
метод обратного титрования
метод обменного растворения

№141 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 64 стр.

Степень сложности– 3

Какие требования предъявляются к осадкам?
*Растворимость, устойчивость состава, структура, чистота
растворение неустойчивость
состав, чистота
нерастворимость

№142 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 64 стр.

Степень сложности– 3

Скорость осаждения зависит от:?
**Концентрации, перемешивание, температура
растворимость, концентрация
состав чистоты
перемешивание

№143 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 126 стр.

Степень сложности– 3

Как повышают специфичность реакции?
*Удаление посторонних ионов, созданием устойчивого pH связыванием мешающих ионов
щелочные металлы
связыванием мешающих ионов
удаление посторонних ионов,
созданием устойчивого pH

№144 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 36 стр.

Степень сложности– 3

От чего зависят жесткость воды
*Жесткость воды зависит от наличия в ней солей двухвалентных солей кальция и магния
жесткость воды зависит от наличия в ней кислот
жесткость воды зависит от наличия в ней щелочи
не от чего не зависит

ядро

№145 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 433 стр.

Степень сложности– 1

Чего образует жесткая воды при кипячении?
*Накипь
щелочь
кислота
соль

№146 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 136 стр.

Степень сложности– 3

Какая ошибка встречаются в титровании?
*Индикаторная
случайная
грубая
простая

№147 Литературный источник: Миркомиллова М.С. Аналитик кимё. Дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2010. – 464 бет.

Степень сложности– 2

Как определяют плотность раствора исходной кислоты или щелочи?

*С помощью ареометра, с помощью пикнометра
с помощью барометра
с помощью термометра
с помощью газометра

№148 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 65 стр.

Степень сложности– 3

Каким прибором измеряют вещество перед анализом?
*С помощью аналитических весов
с помощью барометра
с помощью термометра
с помощью газометра

№149 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 138 стр.

Степень сложности– 3

Какие материалы используют в фильтровании?
*Фильтровальная бумага
простая бумага
бумага
цветная бумага

№150 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 138 стр.

Степень сложности– 1

Какую форму должен иметь фильтровальная бумага?
*Круглая
кватратная
шестиугольную
треугольную

№151 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 140 стр.

Степень сложности– 1

В чем проводится титрование?
*Конической колбе
колбе
пробирке
воронка

№152 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 140 стр.

Степень сложности– 3

Для чего нужна воронка?
*Для фильтрования
для осаждения
для разделения
для охлаждения

№153 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 140 стр.

Степень сложности– 2

Для чего служат горелки?
* Для нагревания выпаривания
для охлаждения
для разделения
для экстракции

№154 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 140 стр.

Степень сложности– 2

Какие бани используются в анализе?
* Водяные бани
песочные
воздушные
нагревательные

№155 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 140 стр.

Степень сложности– 2

Для чего предназначена электрическая плитка?
* Для нагрева
для охлаждения
для удаления
для отделения

№156 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 136 стр.

Степень сложности– 2

Какие реактивы используется в анализе?
*Реактивы индивидуального и общего пользования
химический реактив
коллоидный раствор
мутный раствор

№157 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 142 стр.

Степень сложности– 2

В каких емкостях хранятся растворы?
*Стеклянных посудах
в целлофановых пакетах
в пластмассовых посудах
в баклажках

№158 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 142 стр.

Степень сложности– 1

Чем измеряют малых количествах растворы в аналитической химии?
*Пипетка
бутылками
воронками
баклажках

№159 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –:
Москва.изд.” Химия”2017. – 26 стр.

Степень сложности– 1

В международной системе как обозначается масса?
*Килограмм,грамм,мг
капля
метр
моль

№160 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –:
Москва.изд.” Химия”2017. – 27 стр.

Степень сложности– 1

В международной системе как обозначается объем?
*Литр, миллилитр
капля
метр
моль

№161 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –:
Москва.изд.” Химия”2017. – 125 стр.

Степень сложности– 2

Что изучает химическая кинетика?
*Скорость реакции
плотность
свойства
давление

№162 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –:
Москва.изд.” Химия”2017. – 126 стр.

Степень сложности– 3

Что влияет на скорость реакции?
*Температура, давления, концентрация реагирующих веществ
плотность вещества
природа вещества
гибкость в вещества

№163 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –:
Москва.изд.” Химия”2017. – 140 стр.

Степень сложности– 1

Для чего применяется бюретка?
*Для расхода титрования
фильтрования
экстракции
осаждения

№164 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. –:
Москва.изд.” Химия”2017. – 136 стр.

Степень сложности– 1

Что используют в взвешивание?
Весы*
пипетки
бюретки
пробирки

№165 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 138 стр.

Степень сложности– 2

Как называют центр колебаний стрелки в весах?
* Точку равновесия
эквивалентность
экстракции
бюретки

№166 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 136 стр.

Степень сложности– 1

При разрушении люминесцентных ламп выделяются опасные для здоровья ионы:
*Ртуть
магний
кальций
кобальт

№167 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 32 стр.

Степень сложности– 3

Какие вещества подчиняются закону действия масс?
Неэлектролиты и слабые электролиты
сильные электролиты
растворы щелочей
растворы кислот

№168 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 136 стр.

Степень сложности– 3

Реагент это:
*Вещество, непосредственно вступающее в реакцию
сложная смесь
сложный раствор
сложная система

№169 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 137 стр.

Степень сложности– 3

Реактив это:
*Химический препарат, который может представляет собой сложную смесь различных веществ
сложная смесь
сложный раствор
сложная система

№170 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 43 стр.

Степень сложности– 2

Как называют реакции при равновесие?
*Прямой и обратной
побочной
параллельной
ступенчатой

№171 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 59 стр.

Степень сложности– 3

Как называют процессы, протекающие при равновесие?
*Обратимые и необратимые
параллельной
побочной
ступенчатой

№172 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 23 стр.

Степень сложности– 2

Каких видах встречаются растворы в аналитической химии?
*Насыщенные, ненасыщенные, прозрачные
мутные, простые
мутные, коллоидные
цветные, грязные

№173 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 76стр.

Степень сложности– 2

Какие соли в основном используются для открытия элементов в качественном и количественном анализе?
*Комплексные соли
двойные
простые
кислые

№174 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 51 стр.

Степень сложности– 1

В скольких ступеньках диссоциируются соли?
*2
4
6
8

№175 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 76 стр.

Степень сложности– 3

Из чего состоит комплекс?
Центральный ион и лиганды*
анионы и катионы
заряженных ионов
простых ионов

№176 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 136 стр.

Степень сложности– 3

Ненасыщенный раствор это:
Всякий раствор содержащий меньшее количество растворимого вещества, чем насыщенный, является ненасыщенным раствором*
всякий раствор
цветной раствор
мутный раствор

№177 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 76 стр.

Степень сложности– 2

Кто из ученых тщательно изучал и объяснил комплексные соединения?
Чугаев*
Ньютон
Ломоносов
Бутлеров

№178 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 136 стр.

Степень сложности– 3

Какой метод очистки целесообразнее применять, если стоимость извлекаемых веществ компенсирует все затраты на его проведение
*Экстракция
флотация
адсорбция
абсорбция

№179 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 136 стр.

Степень сложности– 3

Каким свойством должен обладать экстрагент?
*Растворять извлекаемое вещество значительно лучше, чем вода
селективностью растворения
не регенерироваться
образовывать устойчивые эмульсии

№180 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 136 стр.

Степень сложности– 2

Какое вещество может быть использовано в качестве экстрагента?
* Хлороформ
соляная кислота
азотная кислота
серная кислота

№181 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 77стр.

Степень сложности– 3

Какие органические группы часто встречаются в анализе?
COOH—карбоксил, SO ₃ H-Сульфат, N-Оксим, NH ₂ -амин
SO ₃ H-Сульфат
Ни-Оксим
NH ₂ -амин

№182 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 376 стр.

Степень сложности– 3

Что называется «активным» хлором?
* Сумма Cl ₂ + HOCl + OCl ⁻

сумма $\text{Cl}_2 + \text{OCl}^-$
сумма $\text{Cl}_2 + \text{O}_3$
Cl_2

№183 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 136 стр.

Степень сложности– 3

К чему основан экстрагирование?
Перевод определяемого вещества в жидкую фазу, несмешивающийся с водой
газовую фазу
твердую фазу
газожидкостную

№184 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 129 стр.

Степень сложности– 3

Предельно разбавленный раствор это:
*Раствор, содержащий чрезвычайно мало растворенного вещества
много вещества в растворе
раствор содержащую кислоту
раствор содержащую щелочь

№185 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 136 стр.

Степень сложности– 3

Степень сложности– 2

Концентрированные растворы это
Растворы, концентрация которых численно приближается в концентрации насыщенного раствора данного вещества*
цветные растворы
мутные растворы
органические растворы

№186 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 136 стр.

Степень сложности– 3

Для чего назначена бюретки?
*Для точного измерения объема добавленного раствора в титриметрии
для точного измерения массы
для измерения объема
для измерения плотности

Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 140 стр.

Степень сложности– 3

Для чего предназначена пипетка?
*Для точного измерения объема отбора для анализа
для точного измерения массы
для измерения плотности
для измерения объема

№188 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 29 стр.

Степень сложности– 3

Какие требования предъявляются реакциям используемым в объемном анализе?
Реакция должно по возможности протекать при комнатной температуре
проходить при высокой температуре
проходить прохладный температуре
реакция не должно проходить

№189 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 29 стр.

Степень сложности– 3

Как обозначает в анализе определяемое вещество?
*Буквой А
Д
Е
С

№190 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 29 стр.

Степень сложности– 3

Как обозначают в анализе добавляемое вещество?
*Буквой В
С
Д
Е

№191 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 118 стр.

Степень сложности– 3

К чему основано фотометрическое определение вещества?
*Она основано на связь между концентрациями вещества и поглощение света вещества
основано на поглощение света
основано на измерение света
основано на изменение цвета

№192 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 140 стр.

Степень сложности– 3

Для чего используют мерные колбы?
Для приготовления раствора точной концентрации*
взвешивания раствора
для мутного раствора
для насыщенного раствора

№193 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. – 140 стр.

Степень сложности– 3

К чему служить пипетки в анализе?

Пипетки служат для отмеривания небольших объемов растворов и перенесения определенного объема из одного сосуда в другой*
служат для переноса раствора
для отмеривания объема раствора
ни к чему служат

№194 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 136 стр.

Степень сложности– 3

Что обозначает буква V в анализе?
*Объем
литр
масса
плотность

№195 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 2. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 56 стр.

Степень сложности– 2

Что обозначает буква T в анализе?
*Титр
литр
масса
плотность

№196 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 41 стр.

Степень сложности– 3

Из каких атомов состоит молекула воды?
*Водород и кислород
углерод и азот
гелий и аргон
из инертных газов

№197 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 17 стр.

Степень сложности– 3

Что является главным показателем химического анализа?
Чувствительность, избирательность*
изменение цвета
выпадение осадка
выделение газа

№198 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. —: Москва.изд.” Химия”2017. — 59 стр.

Степень сложности– 2

Что такое амфотерность
*Это свойства некоторых гидроксидов проявляет или кислотные или основные свойства

это свойства некоторых кислот
это свойства солей
это просто гидроксиды

№199 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 84стр.

Степень сложности– 2

Какие свойства имеют металлы в окислительно-восстановительных реакциях?
*Восстановителями
солями
щелочами
кислотами

№200 Литературный источник: Крешков А.П.. Аналитическая химия. Учебник. том 1. –: Москва.изд.” Химия”2017. – 84 стр.

Степень сложности– 2

Какие свойства имеют галогены в окислительно-восстановительных реакциях?
*Окислителями
солями
щелочами
кислотами

ГЛОССАРИЙ

Валентность - есть число, показывающее, со сколькими одновалентными атомами может соединяться атом данного элемента (или сколько таких атомов он может заместить).

Анализ - метод исследования, основанный на разложении данного вещества на более простые составные части.

Синтез - получение сложного вещества из более простых.

Качественный анализ - это анализ позволяющий установить из каких химических элементов состоит анализируемое вещество и какие ионы группы, атомов или молекулы входят в его состав.

Количественный анализ - это такой анализ, который позволяет установить количественные соотношения составных частей данного соединения.

Химический реактив - вещества вызывающие химические превращение исследуемых веществ с образованием новых соединений, отличающихся характерными свойствами.

Мокрый анализ - химический анализ исследуемых веществ в растворах.

Специфичность реакции - при помощи, которых можно в определенных условиях обнаруживать одни ионы в присутствии других ионов, по специфическому изменению цвета, образованию осадка, выделением газа.

Открываемый минимум - это количество вещество, содержащееся в исследуемом растворе и открываемое данным реактивом при определенных условиях выполнения реакции.

Минимальная концентрация - это наименьшая концентрация раствора данной реакции.

Предельное разбавление, есть величина обратной предельной концентрации.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И.П. и др. Демонстрационный эксперимент по общему курсу аналитической химии. М., Химия.1974.
2. Бабаевская Г.П. и соавторы. Сборник задач по количественному анализу. Минск, 1973.
- 3.Васильев В.П. Аналитическая химия в 2-х частях, М., Высшая школа, 1989.
4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия: физико-химические методы анализа. М., Высшая школа, 1991.
5. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа (2 кн.). М.: Высшая школа. 1996.
- 6.Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Количественный анализ. М, Химия, 1982.
- 7.Крешков М.П. Основы аналитической химии. Количественный анализ. Книга вторая. М., Химия, 1976.
8. Я.И. Коренлеан, Р.П. Лисицкая. Практикум по аналитической химии. Воронежская государственная технологическая академия. Воронеж, 2002.
9. Ч. Кунце, Г Шведт Основы качественного и количественного анализа. М, Мир, 1997.
10. Пономарева В.Д. Аналитическая химия. М., высшая школа.,1982.
11. Полиес М.Е., Душечкина И.Н. Аналитическая химия. М., Медицина, 1994.
12. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М., Высшая школа, 1977.

Основная литература

1. Ziyaeva va b.lar. “Analitik kimyo” Ma’ruzalar matni. TDTU 2007.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Изд. «Химия» Москва 2005 й.
3. Алесеев В.Н. Количественный анализ. Изд. «Химия» Москва 1996.
4. Миркомилова М.С. Аналитик кимё. «Ўқитувчи» нашриёти. Тошкент. 2001 й.
5. Алексеев В.Н. Ярим микрометод билан қилинадиган химиявий сифат анализ курси. «Ўқитувчи» нашриёти. Тошкент, 1996 й.

Дополнительная литература

1. Василев А.П. Аналитическая химия. Изд. «Химия», Москва. 1995 й.

2. Зенчик З.П Аналитик кимё. «Медицина» нашриёти Тошкент, 1996 й.
3. Ғиёсов А.Ш ва бошқалар. Аналитик кимё фанидан лаборатория ишлари бўйича услубий қўлланма. ТДТУ. Тошкент, 2006 й.

Электронные ресурсы

1. [http: www.ecologye.ru](http://www.ecologye.ru).
2. [http: www.ecolog.com](http://www.ecolog.com).

Сведения об авторах

1. Зияева Мавлюда Абдуллаевна, старший преподаватель кафедры «Охрана окружающей среды» НГФ, ТГТУ.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И ИННОВАЦИИ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМА КАРИМОВА



«УТВЕРЖДАЮ»
Директор по учебной работе
Зарипов
» 2024 г.

СИЛОВА
по предмету

«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ»

для дневного обучения

Область знаний: 700000 – Инженерная, обработки и строительная
промышленность
Отрасль образования: 710000 - Охрана окружающей среды
Направление образования: 60710400 - Экология и охрана окружающей среды

Ташкент – 2024



Модуль / СИЛЛАБУС предмета
Факультет инженерной технологии
Направление образования: 60710400
«Экология и охрана окружающей среды» (в
промышленности)

Название предмета:	Аналитическая химия и физико-химический анализ
Вид предмета:	Обязательный
Код предмета:	АКФХТ 12412
Курс:	2
Семестр:	3-4
Форма обучения:	Дневная
Форма занятий и часы, отведенные на семестр:	360
Лекция	30
Практические занятия	30
Лабораторные занятия	90
Семинар	-
Самостоятельное образование	210
Количество кредитов:	12
Форма оценки:	Экзамен
Язык предмета:	Узбекский, русский

Цель курса (ЦК)	Целью данного курса является усвоение студентами с анализом пищевых и сточных вод, анализом катионов и анионов, нонкалшей воды, комплексных соединений, гидролизом солей, теорией осаждения, заданной количественного анализа, физико-химического анализа и по предварительным данным, выполнять этот анализ.

1.	Общая и неорганическая химия (УНК12310)
2.	Физика (ФИ211208)

Результат образования (РО)	Результаты обучения дисциплине (формируемые компетенции)
В результате усвоения дисциплины студент должен:	

PO1	Они должны обладать знаниями о методах анализа, их достоинствах и недостатках.
PO2	Должны обладать знаниями об аналитических реакциях, способах проведения аналитических реакций, условиях проведения реакций, чувствительных и избирательных реакциях.
PO3	Должны обладать знаниями об ионизации воды и ионном умножении, водородном указателе, буферных растворах.
PO4	Необходимо знать Законы химии, уравнения Нернста, окислительно-восстановительные реакции
Навыки:	
PO1	Основные понятия анализа в отраслях и их сущность, знать особенности и применения анализа, подхода к результатам анализа.
PO2	Делать выводы о химических реакциях на основе выполнения расчетных работ, используя закон действия масс, закон Освальда, законы эквивалентов, уравнение Нернста.
PO3	Изучая существующие проблемы в анализе, можно анализировать и принимать первоначальные решения по этим проблемам.
PO4	Анализировать катионов и анионов и их групповой анализ, уметь анализировать качественный анализ и определять их, проводить физико-химический анализ.

Содержание курса	
Формы обучения: Лекция (Л)	Часы
Введение. Предмет и задачи аналитической химии и ФХА, ее значение. Методы анализа, преимущества и недостатки метода анализа. Аналитические реакции, реагенты, способы и условия проведения аналитических реакций. Чувствительность и избирательность аналитических реакций.	2
Классификация катионов. Групповой реагент и предложенные к нему требования. Закон действия масс и область его применения. Теория растворов.	2
Константа ионизации слабых электролитов, степень ионизации. Закон разбавления Освальда.	2
Ионизация воды и ионное произведение воды. Водородный показатель pH. Буферные системы. Расчетные формулы и правила по определению pH буферного раствора. Буферная емкость.	2
Теория осадков, кристаллы и аморфные осадки. Проведение реакций. Действие одномолярных ионов на растворимость осадков. Солевой эффект и ионная сила. Объяснение образования и растворения осадков правилом произведения растворимости (ПР) и их расчетные формулы.	2
Гидролиз солей и значение их в анализе. Константа гидролиза и степень гидролиза. Амфотерность и значение его в анализе.	2

	Комплексные соединения, константа устойчивости и значение их в анализе.	
.17	Окислительно-восстановительные реакции в анализе, уравнение Нернста. Нормальный стандартный потенциал и его определение с помощью гальванического элемента. Константа устойчивости окислительно-восстановительных реакций и его взаимосвязь со стандартным потенциалом, его значение в анализе.	2
.18	Количественный анализ. Задачи количественного анализа и его классификация. Погрешности в анализе. Основы параметрического (весового) и объемного способа анализов и их значение. Способы титрования. Расчетные формулы по определению разных видов концентраций. Стандартные растворы и преслаиваемые к ним требования. Теория индикатора. Область изменения окрасок индикаторов. Кривые титрования и выбор индикаторов.	2
	Осен:	2
.19	Задачи физико-химических методов анализа, ее значение. Методы анализа, его преимущества и недостатки. Электрохимические методы анализа. Основы потенциометрического титрования. Прямые потенциометрические методы анализа и потенциометрическое титрование.	2
.110	Основы вольт-амперометрического анализа. Полярограмма. Основы амперометрического метода анализа. Кривые амперометрического титрования	2
.111	Основы кондуктометрического анализа. Основы высокочастотного кондуктометрического титрования. Кривые высокочастотного кондуктометрического титрования.	2
.112	Виды и основы спектрального анализа. Методы оптического анализа. Основной закон поглощения света и его логарифмическая уравнение.	2
.113	Основы фотометрического анализа. Основные части и принципиальная схема фотометрического прибора. Методы определения концентрации. Основы нефелометрического и турбидиметрического анализа. Основы эмиссионно-спектрального анализа. Источники света атомов. Основы пламенной фотометрии. Принципиальная схема прибора пламенной фотометрии.	2
.114	Виды и основы хроматографического анализа. Методы выделения веществ из хроматографической колонки. Основы адсорбционной и осадительной хроматографии. Основы раздельной хроматографии. Основы ионнообменной хроматографии.	2
.115	Основы газового и газожидкостного хроматографического анализа. Принципиальная схема термодетектора. Кривая хроматограммы. Современные методы анализа. Основы ИК-	2

	спектроскопии. Основы ЯМР анализа. Основы методов электромагнитного резонанса (ЭПР). Преимущества и недостатки методов.	
Форма обучения: практическое занятие (П)		
П1	Чувствительность и избирательность аналитических реакций.	2
П2	Закон действия масс.	2
П3	Электролитическая диссоциация.	2
П4	Гидролиз и амфотерность.	2
П5	Образование осадка и по растворение осадка.	2
П6	Буферные растворы.	2
П7	Комплексные соединения.	2
П8	Гравиметрический анализ.	2
П9	Титриметрический анализ.	2
П10	Потенциометрический анализ.	2
П11	Кондуктометрический анализ.	2
П12	Вольтамперметрический анализ.	2
П13	Атомно-спектральный анализ.	2
П14	Молекулярно-спектральный анализ.	2
П15	Газо-жидкостной хроматографический анализ.	2

Форма обучения: Лабораторные занятия (ЛЗ)		
ЛЗ1	Ознакомление с техникой безопасности. Ознакомление с химическими реактивами, штативами приборами. Ознакомление с аналитическими реакциями катионов первой аналитической группы и систематически анализ из смеси. Проверка знаний студентов по первой аналитической группы катионов.	6
ЛЗ2	Ознакомление с аналитическими реакциями катионов второй аналитической группы и систематически ход анализа катионов I и 2 аналитических групп из смеси. Проверка знаний студентов по систематическим анализам катионов I и II аналитических групп.	6
ЛЗ3	Ознакомление с аналитическими реакциями катионов (Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺) III-аналитической группы и систематический ход анализа катионов I-III аналитических групп из смеси.	6
ЛЗ4	Ознакомление аналитическими реакциями некоторых анионов I-III аналитической группы и систематический ход анализа их из смеси.	6
ЛЗ5	Анализ простой сульфид соли.	6
ЛЗ6	Весовой анализ. Ознакомление с аналитическим весом, и проверка знаний студентов. Обычный анализ. Определение процентного содержания кислоты методом нейтраллизации. Контрольная работа по определению процентного содержания кислоты методом нейтраллизации.	6

ДЗ 7	Редоксиметрия. Определение граммовое содержание двух валентного железа в неизвестном растворе методом перманганометрии. Контрольная работа по определению граммового содержания двух валентного железа в неизвестном растворе методом перманганометрии.	6
ДЗ 8	Комплексонометрия. Определение общей жесткости водопроводной воды методом комплексонометрии. Контрольная работа по определению общей жесткости водопроводной воды методом комплексонометрии. Проверка знаний студентов по определению общей жесткости водопроводной воды.	6
ДЗ 9	Определение pH раствора прямым потенциометрическим титрованием	6
ДЗ 10	Определение процентной содержания двухвалентного железа потенциометрическим титрованием	4
ДЗ 11	Определение двухвалентной меди фотометрическим методом.	4
ДЗ 12	Определение остаточного алюминия в сточных водах фотометрическим методом.	4
ДЗ 13	Определение количества соли ионнообменной хроматографией в смеси NaCl и CH_3COONa .	4
ДЗ 14	Фотометрическое определение процентного содержания ионов железа в сточных водах производства.	4
ДЗ 15	Турбидиметрическое определение количества сульфат-анионов (mg/l) в сточных водах производства.	4
ДЗ 16	Нефелометрическое определение $\text{e}^{2\%}$ количества ионов меди (mg/l) в сточных водах производства.	4
ДЗ 17	Определение остаточного алюминия в сточных водах фотометрическим методом.	4
ДЗ 18	Определение количества соли методом ионнообменной хроматографией в смеси NaCl и CH_3COONa .	4
Надцательное образование (НО)		
1	Подготовка к практическим, лабораторным занятиям и выполнение работы по дому	100
2	Подготовка самостоятельной работы по заданной теме	60
3	Написание реферата на заданную тему	20
4	Подготовка статьи в научном журнале или тезисы на конференции	30
Основная литература		
1.	Z. Sun, J. You, C. Song, "LC-Fluorescence detection analysis of amino acids from Stictiscladoniae L. using 2-[1,2-(dibenzosulfonyl)-ethoxy] ethyl chloroformate as labeling reagent, Chromatographia 2010, 72, 641-649.	
2.	J. Oomens, J. D. Steill, B. Redlich, "Gas-phase IR spectroscopy of deprotonated amino acids", J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 4310-4319.	

3.	Зинев М.А. Аналитическая химия и физико-химический анализ. Учебник. - Т.: Изд. "Фан" АН РУ, 2023 г. 232 стр.
4.	Алексеев П. М. Курс качественного полумикрометода анализа. – Ташкент: Учитель, 2016.
5.	Алексеев В.Н. Качественный анализ. – М.: Химия, 2012.
6.	Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия. Том 1-2. 2007.
7.	Мирошников М. С. Аналитик кимё ва физик-кимёвий тахлил, сифат тахлил. Услубий кўрсатки. I ва 2- қисмлар. Ташкент: Конструктор ИИЧБ, 2013.
8.	Кельнер Р., Мёрме Ж. Аналитическая химия: Проблемы и подходы. – М.: Отто М и др, 2014. -133 с.
9.	Лякин Ю.С. Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 2014. 410 ст.
10.	Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 2000. С. 147. 190, 2017. С. 161-216.
11.	Зинев М.А. и др. Методическое пособие по выполнению лабораторных работ по аналитической химии и физико-химического анализа. Изд. "ТТУ", 2020 г. 65 стр.
Дополнительная литература	
1.	Mizoguchi Sh, Al Yagut O. zbeikiston taladq'oi strategiyasi. 2-40' idiligan nashr. – Т.: O'zbekiston, 2022. – 44 b.
2.	Islom Kattipov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti talabalari mashqari ka'limi nashriy etish bo'yicha Tarbiy. – Т.: ToshDTU, 10.06.2024. – 6 b.
3.	Алексковский В.Б., Ширинский К.Б. и др. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа. Д.: Химия, 2017. С. 252-292.
4.	Петрухина О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. М.: Химия, 2015. 248с.
5.	Алексковский В.Б. Физико-химические методы анализа. М.: Химия. 2008. 372 с.
Источники информации	
1.	http: www.ximiyk. pl.
2.	http: www.chem-asia. pl.
3.	http: www.dic.academik. pl.
4.	http: www.lomposov-fund. pl
5.	http: www.ligredia. pl.

При контроле усвоения учащимися предмета рекомендуются следующие критерии:

а) Для получения оценки 5 уровень знаний учащегося должен соответствовать следующим требованиям:

- может полностью охватить сущность и содержание и значение наук;
- при изложении тем предмета, приспосабливается научности и логичности, не допуская научных ошибок и путаницы;
- имеет четкое представление о теоретическом или практическом значении изучаемого материала в науке;
- способен продемонстрировать способность мыслить независимо и свободно в области наук;
- умеет четко и лаконично отвечать на вопросы;
- тщательно подготовлен к концепту;
- полностью и точно выполнил самостоятельные задания;
- овладеи всеми практическими навыками и умениями;
- умеет применять теоретические знания в различных ситуациях;
- приспосабливается системного подхода и использует непрерывность при получении знания.

б) Для получения оценки 4 уровень знаний учащегося должен соответствовать следующим требованиям:

- понимает суть и содержание науки, не допускает научных и логических путаниц при описании тем науки;
- понимает практическую значимость содержания предмета;
- выполняет задания и задачи, данные по предмету в рамках учебной программы;
- умеет правильно отвечать на вопросы по предмету;
- тщательно составляет конспект по темам;
- выполняет самостоятельные задания по предмету;
- старается овладеть всеми практическими навыками и квалификациями;

в) Для получения оценки 3 уровень знаний учащегося должен соответствовать следующим требованиям:

- не сформулирована лекция по предмету основательно;
- имеет общее представление о предмете;
- допускает некоторой путаницы при изложении и объяснении тем предмета, не раскрывая сути вопроса в достаточной степени;
- повествование несвязно и непоследовательно;
- ответы на вопросы по предмету запутанны и несвязны;
- конспекты по темам сформулированы некорректно;

г) в следующих случаях уровень знаний учащегося может быть оценен неудовлетворительно, оценкой 2:

- при отсутствии подготовки к занятиям по предмету;
- нет представления о занятиях по предмету;
- замечено, что тексты по предмету списаны у других;
- в тексте по предмету допущены серьезные ошибки и путаница;
- не получены ответы на вопросы по науке;
- незнание предмета.

Ответственные за предмет / модуль:

Авторы:	Зияева Мавлуда Абдуллаевна, доц. Гисоев Анвар Шарипович, к.х.н.-доц. Рахматуллаева Нуритга Тулпуновна, доц. РИД
E-mail:	ziyeva.mavluda@gmail.com
Организация:	Ташкентский государственный технический университет, кафедра "Экология и охрана окружающей среды"

ТЕМЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ РАБОТ.

1. Предмет аналитической химии и ФХА, задачи и значение.
2. Методы анализа, успехи и недостатки.
3. Аналитические реакции, условия проведения их.
4. Избирательные и чувствительные реакции.
5. Классификация катионов по сульфидным свойствам.
6. Групповой реагент и требования к нему.
7. Закон действия масс и область его применения.
8. Теория растворов и Закон разбавления Оствальда.
9. Теория осадков и произведение растворимости.
10. Солевой эффект и ионная сила.
11. Гидролиз солей и расчетная формула степени гидролиза.
12. Амфотерность и значение ее в анализе.
13. Комплексные соединения и значения их в анализе.
14. Окислительные-восстановительные реакции, уравнение Нернста и стандартный потенциал.
15. Количественный анализ, задачи и значение.
16. Основы гравиметрического анализа и его значение.
17. Основы объемного анализа и его значение.
18. Методы титрования и определения концентрации.
19. Стандартные растворы и требования, предъявляемые к ним.
20. Теория индикаторов и область изменения краски индикатора.
21. Кривые титрования и определение точки эквивалентности. Выбор индикаторов.
22. Чувствительность и избирательность аналитических реакций.
23. Закон действия масс.
24. Электролитическая диссоциация.
25. Гидролиз и амфотерность.
26. Образование осадка и его растворение.
27. Буферные растворы.
28. Комплексные соединения.
29. Гравиметрический анализ.
30. Титриметрический анализ.
31. Потенциометрический анализ.
32. Кондуктометрический анализ.
33. Вольтамперметрический анализ.
34. Атомно-спектральный анализ.
35. Молекулярно-спектральный анализ.
36. Газо-жидкостной хроматографический анализ.