

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Сибирский федеральный университет»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ
РАБОТ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ЗАОЧНОЙ ФОРМЫ ОБУЧЕНИЯ**

Дисциплина Аналитическая химия и физико-химические ме-
тоды анализа

индекс и наименование дисциплины (на русском и иностранном языке при реализации
на иностранном языке) в соответствии с ФГОС ВО и учебным планом

Направление подготовки/специальность 19.03.04 Технология продукции и
организация общественного питания

шифр и наименование направления подготов-
ки/специальности

Направленность (профиль) 19.03.04.01.01 «Технология организации ре-
сторанного дела»

шифр и наименование направленности (профиля)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ТЕМАТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ	6
ТЕМА 1. Предмет, задачи, значение аналитической химии. качествен- ный анализ.....	6
ТЕМА 2. Количественный анализ. Гравиметрия.....	13
ТЕМА 3. Количественный анализ. Титриметрические методы.....	25
ТЕМА 4. Методы редоксиметрии (окислительно-восстановительного титрования).....	37
ТЕМА 5. Физико-химические методы анализа. Хроматография.....	47
ТЕМА 6. Масс-спектрометрия.	56
ТЕМЫ 7-8. Спектральные (оптические) метода анализа.....	59
ТЕМА 9. Электрохимические методы анализа.....	76
Общие указания «О порядке выполнения контрольной рабо- ты».....	82
Вопросы и задачи к контрольным работам по аналитической химии и физико-химическим методам анализа.....	83
Библиографический список.....	89
Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Ин- тернет», необходимых для освоения дисциплины (модуля)	89
Приложения.....	
<i>Приложение 1.</i> Произведение растворимости некоторых малораство- римых в воде соединений (при 25° С).....	90
<i>Приложение 2.</i> Константы диссоциации слабых электроли- тов.....	91
<i>Приложение 3.</i> Стандартные электродные потенциалы φ° в водных растворах.....	92

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа – дисциплина, изучаемая студентами направления подготовки 19.03.04 - «Технология продукции и организация общественного питания»; входит в цикл «общие математические и естественнонаучные дисциплины базового высшего образования». Данный курс знакомит студентов с основами классических методов качественного и количественного анализа неорганических и органических соединений, а также с современными физико-химическими методами анализа.

Целью дисциплины является подготовка инженеров – технологов высшей квалификации, владеющих теоретическими основами и практическими навыками основных химических и инструментальных методов анализа, умеющих проводить обработку результатов аналитических определений. Дисциплина теснейшим образом связана с повседневной практикой, поскольку без данных химического анализа о содержании в исходном сырье, в промежуточных и готовых изделиях основных компонентов и примесей невозможно грамотное проведение технологического процесса приготовления пищевых продуктов. Большое значение аналитическая химия имеет при санитарно-токсикологической и гигиенической оценке сырья и готовых пищевых продуктов на наличие в них тяжёлых металлов, канцерогенных веществ, пестицидов, нитритов и других токсичных веществ.

Изучение курса аналитической химии и физико-химических методов анализа студентами заочной формы обучения базируется в основном на самостоятельной работе. В связи с этим целью настоящего пособия является предложение студентам методических указаний, направляющих и ориентирующих студентов на теоретическое освоение материала в соответствии с требованиями государственного стандарта к содержанию дисциплины, а также на практическое приложение полученного знания. Для оказания реальной помощи студентам-заочникам в изучении курса авторы при составлении пособия решали следующие задачи: определение круга основных вопросов по каждой теме; предложение методических указаний для последовательного самостоятельного изучения всех разделов темы; рассмотрение краткого теоретического материала; решение типовых задач; подбор вопросов для самоконтроля и задач для выполнения студентами контрольной работы.

Методические указания составлены в соответствии с требованиями ФГОС 3+, предъявляемыми к подготовке дипломированных бакалавров в области технологии продукции и организации общественного питания.

Общие указания

В соответствии с учебными планами на изучение курса аналитической химии и физико-химических методов анализа студентами специальности технология продуктов общественного питания заочной формы обучения отводятся только лабораторные занятия в объеме не более 25% от необходимого. В основном, обучение базируется на самостоятельной работе, которая складывается из следующих этапов:

- изучение материала по учебникам и учебным пособиям;
- заочное выполнение контрольной работы.

Самостоятельная работа. Самостоятельное изучение по книге или учебному пособию следует рассматривать как основную работу при изучении дисциплины. Осваивать материал курса нужно по темам с учетом вопросов в программе. При первом чтении не задерживайтесь на математических выводах, составлении уравнении реакций, но старайтесь получить общее представление об излагаемых вопросах, а также выявить трудные и неясные места. Внимательно читайте текст, выделенный жирным шрифтом. При повторном изучении темы усвойте все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также принципы составления химических уравнений. При этом глубже вникайте в сущность вопроса, а не пытайтесь запомнить отдельные явления и факты. Такой подход к изучению вопроса способствует более глубокому и прочному усвоению материала. Также для лучшего понимания необходимо завести рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основных понятий курса, незнакомые химические термины и названия веществ, формулы и уравнения реакций, математические зависимости и их выводы. В случае, когда материал поддается логической систематизации, составляйте схемы, графики, диаграммы, таблицы. Они облегчают запоминание и уменьшают объем конспектируемого материала. При повторении материала (в период подготовки к экзамену) краткий конспект курса будет необходим и полезен. Изучение курса должно сопровождаться выполнением упражнений, тестовых заданий, решением типовых задач по каждому разделу. Решение задач – один из лучших способов самоконтроля прочности усвоения теоретического материала.

Выполнение контрольной работы. Студент заочной формы обучения в процессе изучения курса аналитической химии и физико-химических методов анализа должен выполнить заочно одну (обучение в сокращенные сроки) или две контрольные работы (для полного заочного курса) и пройти по ней устное собеседование с преподавателем-рецензентом. К выполнению контрольной работы приступают в момент, когда изучена нужная часть курса и разобраны решения примеров, приведенных перед задачами к конкретным темам контрольного задания. В контрольной работе решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть кратко, но четко обоснованы. Исключения составляют случаи, где по существу вопроса такая мотивировка не

требуется. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

В межсессионный период студент выполняет свой вариант контрольной работы в соответствии с требованиями на стр. 83. Контрольная работа должна быть сдана студентом до начала сессии. Если работа рецензентом возвращена, то до сдачи экзамена она должна быть доработана с учетом замечаний.

Во время сессии студенты выполняют лабораторно-практические работы, предусмотренные учебным планом. Лабораторный практикум считается выполненным, если студент отработал все лабораторные работы, сделал отчет по ним и ответил на вопросы преподавателя при их защите.

Студент считается допущенным к экзамену при выполнении им всех необходимых требований: наличия защиты по лабораторному практикуму и пройденному устному собеседованию по контрольной работе.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ТЕМАТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

ТЕМА 1. ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ, ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИ- МИИ. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Предмет и задачи аналитической химии. Значение аналитической химии в санитарно-токсикологической и гигиенической оценке сырья, материалов и пищевых продуктов. Основные разделы аналитической химии – качественный и количественный анализ. Анализ неорганических и органических веществ. Виды анализа: элементный, молекулярный, фазовый, структурно-групповой или функциональный.

Классификация методов качественного химического анализа. Подготовка пробы к анализу. Макро-, микро- и полумикроанализ. Аналитические реакции. Внешние признаки аналитических реакций. Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Анализ «мокрым» и «сухим» путём. Открываемый минимум и предельное разбавление. Специфичность и чувствительность аналитических реакций. Деление ионов на аналитические группы. Групповые реагенты. Основы различных схем классификации катионов. Сероводородный метод анализа катионов. Кислотно-щелочной метод. Особенности классификации и обнаружения анионов. Систематический и дробный ход анализа.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении данной темы необходимо понять, что главной задачей аналитической химии, в отличие от других химических дисциплин, является установление химического состава вещества. Установить химический состав означает ответить на вопрос, какие элементы или их соединения и в каких именно количественных соотношениях содержатся в анализируемом материале. Основу аналитической химии составляют методы анализа, разнообразные по назначению, выполнению и использованию реактивов и приборов. Следует разобраться, почему произошло классическое разделение методов анализа на качественный и количественный анализ, а также анализ неорганических и органических веществ. Необходимо также рассмотреть и выявить отличия между видами анализа: элементным, молекулярным, фазовым, структурно-групповым (функциональным).

Изучение предмета аналитической химии начинается с изучения методов качественного анализа. Далее следует уяснить, что цель качественного анализа – обнаружение и идентификация компонентов в анализируемой пробе. Следует обратить внимание, что все химические методы анализа основаны на применении аналитических реакций, а именно реакций, сопровождающихся характерными внешними признаками. Изучите эти признаки. Разбе-

рите и запомните новые термины: реагент, групповой реагент; общие, частные, селективные (избирательные), специфические реакции; открываемый минимум, предельное разбавление; дробный анализ, систематический анализ; анализ «мокрым» и «сухим» путем.

При изучении основных схем классификации катионов и анионов в качественном анализе следует понять, что общим в приводимых схемах является разделение катионов и анионов на аналитические группы по их отношению (взаимодействию) к групповым реагентам (систематический анализ). В качестве примера разберите разделение катионов на 6 аналитических групп в кислотно-щелочном методе анализа. Далее проанализируйте специфические реакции определения индивидуального катиона в каждой аналитической группе (дробный анализ). Обратите внимание на особенности анализа анионов, где в основном используется дробный метод анализа.

Краткий теоретический материал

Аналитическая химия – это наука об определении химического состава веществ и отчасти их химического строения. Так как основной задачей аналитической химии является разработка методов качественного и количественного исследования состава веществ (или их смесей), ее подразделяют на два крупных раздела - качественный и количественный анализ.

Качественный анализ заключается в обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество.

Количественный анализ заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества. Результаты количественного анализа обычно выражают в процентах.

В зависимости от характера поставленной задачи различают следующие виды анализа:

1. **Элементный анализ** – установление наличия и содержания отдельных элементов в данном веществе, т.е. установление элементного состава. Например, анализ мясopодуктов на содержание ртути.
2. **Молекулярный анализ** (вещественный анализ) – установление наличия и содержания молекул в сложном материале, другими словами установление числа и природы компонентов сложной системы. Например, анализ атмосферного воздуха: определение количества углекислого и угарного газов, сероводорода, кислорода, возможных ядовитых веществ.
3. **Фазовый анализ** – установление наличия и содержания отдельных фаз исследуемого вещества. Так, углерод в исследуемом образце стали может находиться в виде карбидов, графита, иногда в виде аморфного углерода.
4. **Функциональный анализ** (преимущественно органических соединений) – установление наличия и содержания функциональных групп в молекулах, например аминoгрупп, нитрогрупп, гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и т.д.

Исследуя какое-нибудь новое соединение, прежде всего, определяют, из каких элементов (ионов) оно состоит, а затем уже количественные отношения, в которых они содержатся. Поэтому качественный анализ вещества, как правило, предшествует количественному.

Требования, предъявляемые практикой к аналитической химии, постоянно возрастают, что обусловлено решением все более сложных проблем, прежде всего экологического характера. Динамика и огромные масштабы современного производства заставляют разрабатывать быстрые экспресс-методы анализа, методы дистанционного анализа. Актуальность приобретает автоматизация методов химического анализа и своевременного контроля при определении ПДК отдельных соединений. Для того, чтобы удовлетворить все требования аналитическая химия в своем арсенале использует богатый спектр методов анализа.

Задачи аналитической химии могут быть решены с помощью различных методов: 1) химических, 2) физико-химических, 3) физических.

Химические методы анализа основаны на применении характерных химических реакций для открытия составных частей вещества. Происходящие при этом химические превращения называют *аналитической реакцией*, а вещество, их вызывающее – *реагентом*.

Аналитические реакции сопровождаются *характерными внешними признаками*:

- а) образованием труднорастворимого осадка;
- б) изменением окраски раствора;
- в) выделением газообразного вещества.

Аналитические реакции могут выполняться *«сухим»* путем (исследуемое вещество и реагенты в кристаллическом состоянии) и *«мокрым» путем* – наблюдают взаимодействие анализируемого вещества и реагентов в растворе. Реакции, выполняемые сухим путем – вспомогательный анализ - подразделяют на пирохимический анализ и анализ растиранием. Пирохимический анализ – нагрев анализируемых веществ в пламени горелки до высокой температуры. При этом пламя горелки окрашивается в определенный цвет.

Существуют также аналитические реакции, осуществляемые «капельным путем» - несколькими каплями вещества и реагента на фильтровальной бумаге – образуются окрашенные ореолы. В отдельных случаях капельный метод позволяет определить ряд катионов при их совместном присутствии.

Аналитические реакции бывают общие, частные, избирательные (селективные) и специфические:

- *Общие* реакции – реакции, при которых реагент взаимодействует с целой группой ионов. Такой реагент называют групповым.
- *Частные* реакции – реакции, при которых различные реагенты образуют характерные соединения с определенными ионами.
- *Селективные* реакции – реакции, которые дают сходные эффекты лишь с ограниченным числом ионов (избирательность).

- **Специфические** реакции – позволяют обнаружить ион в смеси с другими ионами.

В зависимости от того, с каким количеством вещества оперируют при выполнении аналитических реакций, различают:

а) **Макрометод** - берется проба вещества 100-1000 мг, объем раствора при этом от 1 до 100 мл.

б) **Микрометод** – масса анализируемого вещества от 1 до 10 мг, объем раствора – 0,01-0,1 мл.

в) **Полумикрометод** – промежуточное положение; вещества – от 10 до 100 мг, раствора 0,1–3 мл. Это самый распространенный метод.

Для проведения той или иной аналитической реакции необходимо создавать определенные условия: рН, температуру, концентрацию. Если проведение аналитической реакции возможно при очень малой концентрации открываемого иона, то говорят, что реакция **чувствительна**. Количественно чувствительность реакции характеризуется двумя взаимосвязанными показателями - **открываемым минимумом и минимальной концентрацией**.

Открываемый минимум – наименьшее количество вещества или ионов, которое может быть открыто данным реагентом при определенных условиях; его выражают в микрограммах.

Минимальная концентрация показывает, при какой концентрации раствора реакция дает результат.

Наряду с чувствительностью большое значение для анализа имеет специфичность реакции. **Специфической реакцией** на данный ион называется такая реакция, которая в условиях опыта позволяет открывать его в присутствии других ионов.

Существуют два вида качественного анализа:

1. **Дробный анализ** – ионы открываются специфическими реакциями в отдельных порциях исследуемого раствора и в произвольной последовательности.
2. **Систематический анализ** – выделяют ионы в осадок группами при помощи групповых реагентов, а затем открывают ионы в каждой группе в определенной последовательности, используя специфические реакции.

Реагенты, позволяющие выделить из сложной смеси группу ионов, называются **групповыми**. Например, катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} образуют с анионами Cl^- малорастворимые хлориды AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 , тогда как хлориды всех других распространенных катионов хорошо растворимы в воде, что позволяет отделить их от остальных катионов.

При систематическом методе анализа наряду с реакциями открытия отдельных ионов приходится прибегать также к реакциям отделения их друг от друга. Для разделения пользуются различиями в растворимости аналогичных соединений разделяемых ионов или различиями в летучести соответствующих соединений (выпаривают растворы). В зависимости от того, какой

групповой реагент используют для разделения групп ионов, в аналитической химии различают следующие основные **методы классификации катионов**:

1. **Сероводородный метод анализа катионов**, основанный на образовании сульфидов или сернистых соединений при взаимодействии солей с сероводородом. В качестве группового реагента используется H_2S . В сероводородном методе катионы объединены в пять аналитических групп.
2. **Аммиачно-фосфатный метод анализа** основан на использовании различной растворимости фосфатов в воде, кислотах, щелочах и водном растворе аммиака. Принято разделение катионов на пять аналитических групп.
3. **Кислотно-основной метод анализа** - основан на взаимодействии катионов с некоторыми кислотами и основаниями. По этой классификации катионы делятся на шесть групп.
4. **Сульфидно-щелочной метод анализа**. Основным реагентом в этом методе является сульфид аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Катионы делятся на пять групп.

Таблица 1.1.– Аналитические группы, выделяемые при кислотно-основной классификации катионов

Номер и название аналитической группы	Катионы, входящие в состав группы	Групповой реагент Характеристика группы
I	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	Группового реагента нет. Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде
II <i>Хлоридная группа</i>	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	Разбавленная HCl . В осадок выпадают хлориды, нерастворимые в воде
III <i>Сульфатная группа</i>	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, (\text{Pb}^{2+})$	Разбавленная H_2SO_4 . Выпадают в осадок сульфаты, нерастворимые в воде и кислотах.
IV <i>Амфолитная группа</i>	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	Избыток NaOH или KOH . В фильтрате: $\text{AlO}_2^-, \text{CrO}_2^-, \text{ZnO}_2^{2-}, \text{SnO}_3^{2-}, \text{SnO}_2^{2-}, \text{AsO}_3^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}$
V <i>Гидроксидная группа</i>	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	Избыток NH_4OH . В осадок выпадают гидроксиды. $\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Bi}(\text{OH})_3$ и т.д. – нерастворимы в растворах щелочей и NH_4OH .
VI <i>группа</i>	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	Избыток NH_4OH . В фильтрате – комплексные аммиакаты: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Hg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и т.д.

Из перечисленных методов наиболее распространенным и наименее токсичным является кислотно-основной метод классификации катионов (табл. 1.1). С данным методом систематического анализа, а также основными качественными реакциями определения (открытия) катионов и анионов студенты знакомятся на лабораторно-практических занятиях.

В основу классификации анионов положено их различное отношение к растворам AgNO_3 и BaCl_2 . Все анионы делятся на три группы:

I группа: CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} и др. Групповой реагент BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде.

II группа: Cl^- , Br^- , S^{2-} и др. Групповой реагент – AgNO_3 в присутствии HNO_3 .

III группа: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- и др. Группового реагента нет. Соли бария и серебра растворимы в воде.

В отличие от катионов, большинство анионов можно обнаружить дробным путем из отдельных порций исследуемого раствора.

Решение типовых задач

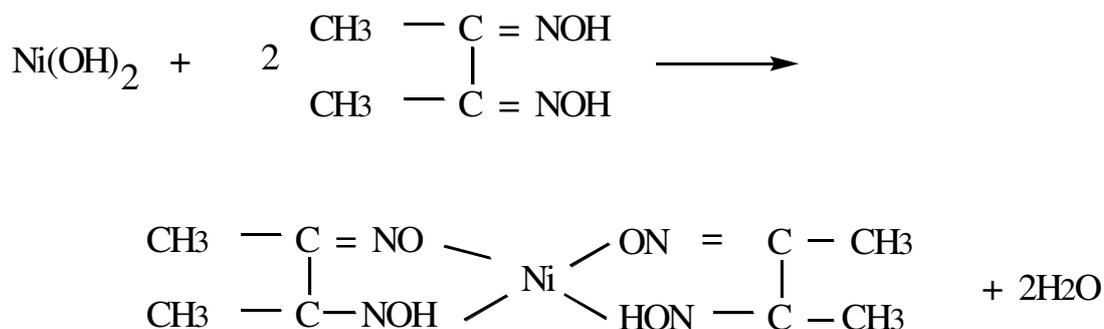
Задача 1: Как определить присутствие токсичных катионов свинца и никеля в растворе? Напишите уравнения реакций.

Решение: 1. К 3-4 каплям исследуемого раствора осторожно по каплям прибавить раствор иодида калия KI до образования осадка. К осадку прилить 4-5 капель воды и столько же 2н раствора CH_3COOH . Раствор нагреть, а затем охладить под струей холодной воды. Протекает реакция:



При нагревании осадок переходит в раствор, а при охлаждении снова выпадает в осадок в виде мелких пластинок золотистого цвета. Эта реакция на катион свинца является наиболее характерной и достаточно чувствительной и используется как основная реакция для обнаружения свинца в растворе.

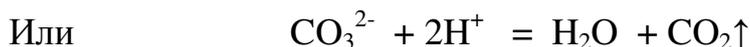
2. Одной из наиболее характерных и чувствительных реакций на ион Ni^{2+} является реактив Чугаева – диметилглиоксим. В аммиачной среде он дает с катионом никеля красный осадок внутрикислотной соли:



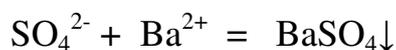
Задача 2. Каким образом определить в растворе присутствие анионов: CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} ? Запишите уравнения реакций определения этих ионов в растворе.

Решение: В отличие от катионов анионы в большинстве случаев не мешают друг другу при открытии и поэтому их можно открывать дробными реакциями.

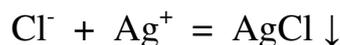
1. Определить анион CO_3^{2-} можно кислотой, которая разлагает карбонаты с образованием пузырьков CO_2 по уравнению:



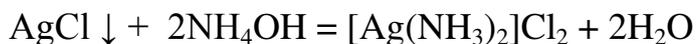
2. Определяем ион SO_4^{2-} : Раствор BaCl_2 при действии на растворы, содержащие анион SO_4^{2-} образует белый осадок BaSO_4 , нерастворимый в кислотах. Ионное уравнение:



3. Определяем ион Cl^- : Нитрат серебра образует с анионом Cl^- белый творожистый осадок AgCl по реакции:



Осадок легко растворим в избытке NH_4OH с образованием аммиаката серебра по реакции:



При подкислении раствора аммиаката серебра разбавленной HNO_3 комплексной ион разрушается и вновь выпадает в осадок AgCl .

Задача 3. Напишите основную схему разделения и определения катионов II аналитической группы кислотно-основной схемы в качественном анализе.

Решение: II аналитическая группа кислотно-основной схемы содержит катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Схема определения данных катионов представлена на рис. 1.1.

Вопросы для самоконтроля

1. Цели и задачи аналитической химии.
2. Задачи качественного и количественного анализа.
3. Виды анализа: элементный, молекулярный, фазовый, структурно-групповой.
4. Аналитические реакции. Дробный и систематический анализ.
5. Основные схемы классификации катионов и анионов. Деление ионов на аналитические группы.
6. Что такое анализ «сухим» и «мокрым» путем? Приведите примеры таких аналитических определений.

I группа (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

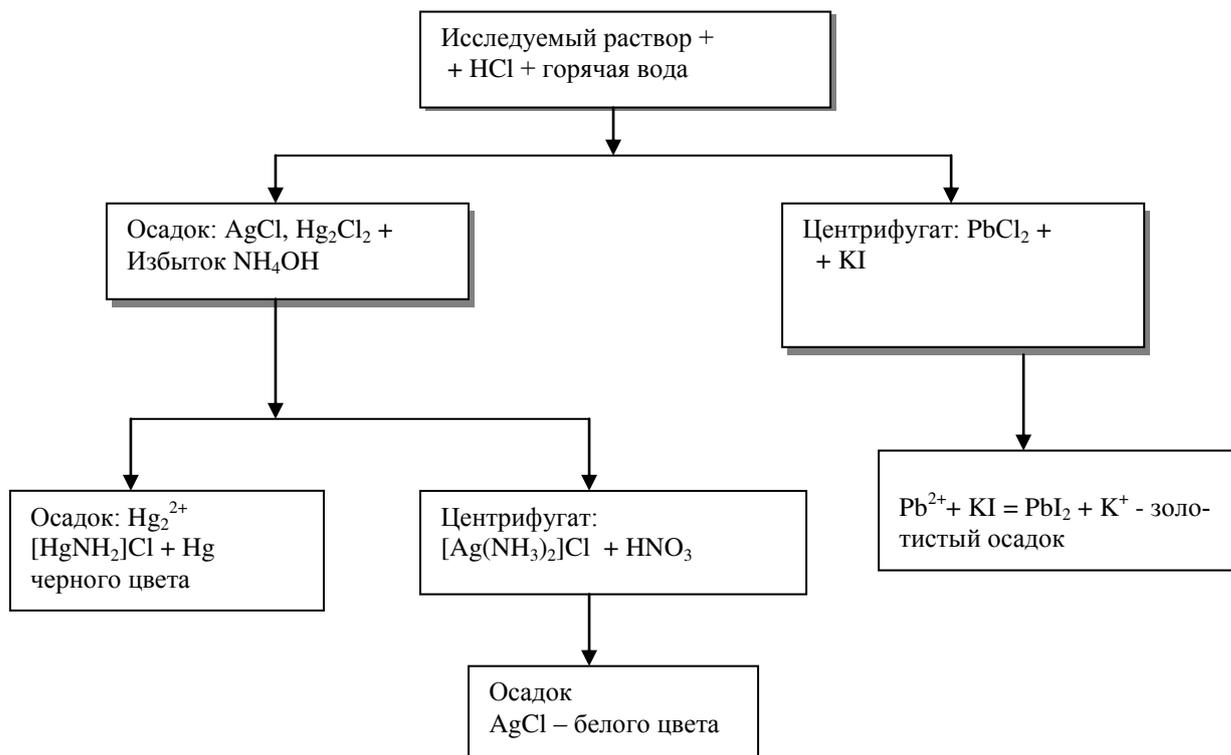


Рис. 1.1. Схема определения катионов II аналитической группы кислотно-основной классификации

ТЕМА 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ГРАВИМЕТРИЯ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Сущность метода. Осаждаемая и весовая формы; требования, предъявляемые к ним. Определения по методу отгонки и методу осаждения. Метод осаждения. Механизм осаждения; факторы, влияющие на полноту осаждения. Осадитель; требования, предъявляемые к осадителю. Произведение растворимости. Активность, коэффициент активности, ионная сила раствора. Произведение активности. Условия образования осадка. Механизм образования кристаллических и аморфных осадков. Условия осаждения кристаллических и аморфных осадков. Растворимость малорастворимых электролитов. Факторы, влияющие на растворимость: влияние одноименного иона, температура, pH среды, солевой эффект, комплексообразование. Загрязнение осадков, соосаждение. Вычисления в гравиметрическом анализе.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Следует уяснить, что гравиметрический метод анализа является классическим методом количественного анализа и основан на определении количества вещества путём его выделения и последующего взвешивания на аналитических весах. В основе метода лежит точное измерение массы. Следует разобрать, чем отличаются методы отгонки от методов осаждения, а также разобрать последовательность выполнения операций в каждом из этих методов.

Следует обратить внимание на то, что процесс осаждения имеет сложный характер и в зависимости от условий осаждения может сопровождаться образованием осадков различной формы (кристаллические, аморфные), а образующиеся осадки могут содержать примеси. Разберите требования к реакциям осаждения. Важно понять и запомнить новые термины: осадитель, осаждаемая и весовая формы, а также разобрать требования, предъявляемые к ним. Следует учесть, что все осадки в той или иной степени растворимы и на полноту осаждения определяемого иона будут влиять следующие факторы: температура раствора, рН раствора, наличие комплексообразователей.

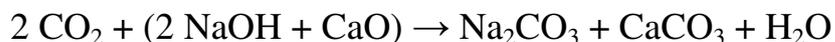
Следует изучить механизмы образования кристаллических и аморфных осадков и условия правильного осаждения в каждом случае. Разберите явление соосаждения, часто мешающее получению чистых осадков.

Краткий теоретический материал

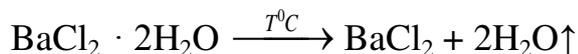
Гравиметрический метод анализа основан на количественном определении вещества путём его выделения и последующего взвешивания на аналитических весах. В основе метода – точное измерение массы. Выделение определяемого вещества из анализируемой пробы можно проводить путём его отгонки или осаждения. **Отгонка – метод, при котором определяемый компонент количественно отгоняют в виде летучего соединения.** Отделение компонента осуществляется нагреванием анализируемого вещества или действием соответствующего реагента:



Прямой метод отгонки. Летучий компонент поглощается специфическим поглотителем. По увеличению массы поглотителя количественно определяют этот компонент. Так, определение диоксида углерода в карбонатных породах осуществляют методом прямой отгонки; при этом в качестве поглотителя используется натронная известь (NaOH + CaO):



Косвенный метод. Определяют массу вещества после полного удаления определяемого вещества. Точность определения до 0,01%. Так можно определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах:



Осаждение - наиболее часто применяемый метод. Общая схема гравиметрического анализа по данному методу довольно проста. Навеску растворяют и добавляют избыток реагента – осадителя. Осадок фильтруют, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают. Зная массу и состав осадка можно вычислить количество осажденного иона. Полученный результат и масса взятой пробы позволяют рассчитать процентное содержание определяемого вещества в исходном образце.

Из всех перечисленных операций наиболее важной является осаждение. Точность результатов анализа в значительной степени зависит от удачного выбора осадителя и правильного проведения операции осаждения. Процесс осаждения имеет сложный характер и может сопровождаться рядом побочных явлений:

- в зависимости от природы, а также условий осаждения осадки могут быть различной формы;
- осадки при осаждении могут захватывать примеси;
- практически все осадки, хотя бы в небольшой степени, растворимы в воде или других растворителях.

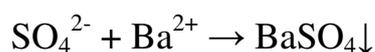
Всё это должно учитываться при выборе условий осаждения.

Реакции осаждения должны отвечать следующим требованиям:

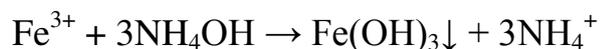
- должна быть достигнута полнота осаждения определяемого элемента;
- осадок должен иметь высокую степень чистоты;
- осадок должен иметь постоянный состав;
- осадок должен иметь определенную агрегатную форму.

В весовом анализе различают *осаждаемую* и *весовую* формы.

Осаждаемой формой называют то соединение, которое выделяют из анализируемого раствора при действии реактива-осадителя. Например, при определении SO_4^{2-} – иона при помощи осадителя BaCl_2 :



осаждаемая форма – BaSO_4 , белый кристаллический осадок. При определении Fe^{3+} – иона осаждаемой формой является $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – красно-бурый осадок:



Весовая форма – соединение, в виде которого взвешивают осадок определяемого вещества после прокаливания.

Осаждаемая и весовая формы могут отличаться по составу, а иногда они совпадают. Например, в случае определения Fe^{3+} – иона: осаждаемая форма – $\text{Fe}(\text{OH})_3$;

весовая форма – Fe_2O_3 .

При определении SO_4^{2-} –иона:

осаждаемая форма – BaSO_4 ;

весовая форма – BaSO_4 (данная соль устойчива при прокаливании до 900°C).

Осаждаемая и весовая формы должны отвечать ряду требований.

Требования к осаждаемой форме:

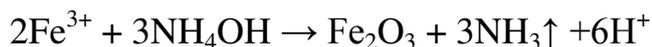
- осаждаемая форма должна обладать достаточно малой растворимостью для обеспечения практически полного выделения определяемого вещества из раствора. Пример: SO_4^{2-} – ион. Осадитель: BaCl_2 , CaCl_2 . Выбираем BaCl_2 , так как растворимость BaSO_4 меньше, чем CaSO_4 . Растворимость труднорастворимого электролита характеризуется величиной ПР. Обычно в качестве осаждаемой формы применяются соединения с $\text{ПР} < 10^{-8}$ (Приложение 1);
- осадок должен получаться в форме, удобной для отделения его от раствора фильтрованием. Удобны для работы крупнокристаллические осадки, так как они не забивают поры фильтра, легко отмываются от примесей;
- осаждаемая форма должна легко и нацело переходить в весовую форму.

Требования к весовой форме:

- состав весовой формы должен точно соответствовать химической формуле;
- весовая форма должна быть химически устойчива. Не должна изменять свой состав при поглощении паров воды или углекислого газа из воздуха, разлагаться при высоких температурах и т.д.;
- содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть возможно меньшим. Это уменьшает погрешность определения, т.к. минимизирует потери при растворении осадка и ошибки взвешивания.

Выбор осадителя проводят с учетом следующих требований:

- осадитель должен быть специфическим, т.е. не должен осаждать другие присутствующие в растворе ионы;
- желательно, чтобы осадитель был веществом летучим. В этом случае неудаленная при промывании его часть улетучивается при прокаливании, например:

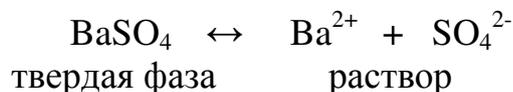


Осадитель употребляют обычно в полуторократном избытке, чем вычислено по уравнению реакции.

На растворимость осадков влияет температура раствора, pH, наличие комплексообразователей. Все эти факторы оказывают влияние на полноту осаждения определяемого иона.

Произведение растворимости

В процессах осаждения, отделения, растворения осадков мы сталкиваемся с равновесием в гетерогенных системах. В состоянии динамического равновесия скорость растворения осадка равняется скорости его осаждения. На примере реакции:



запишем выражение константы равновесия процесса растворения:

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]},$$

где $[\text{Ba}^{2+}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ - концентрации соответствующих ионов в растворе; $[\text{BaSO}_4]$ - величина, характеризующая концентрацию вещества в твёрдой фазе.

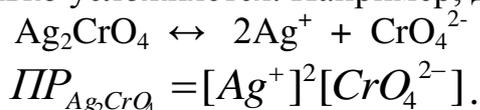
Очевидно, величина $[\text{BaSO}_4]$ при данных физических условиях является величиной постоянной, т.к. по физическому смыслу она соответствует плотности твёрдого вещества. Поэтому постоянной величиной является также произведение концентрации ионов в насыщенном растворе:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{BaSO}_4} \cdot [\text{BaSO}_4] = \text{const}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const}$$

Эта постоянная величина называется произведением растворимости и обозначается ПР (Приложение 1). Произведение растворимости определенного осадка обозначается через ПР с индексом, соответствующим составу осадка: ПР_{BaSO₄}; ПР_{AgCl}.

Для осадков, состоящих из ионов, имеющих различный по величине заряд, зависимость несколько усложняется. Например, для хромата серебра:



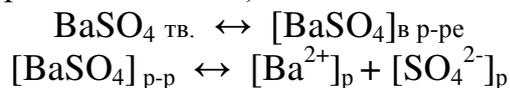
В общем виде выражение ПР для осадка B_yA_x можно записать:

$$\text{ПР}_{\text{B}_y\text{A}_x} = [\text{B}^{x+}]^y[\text{A}^{y-}]^x.$$

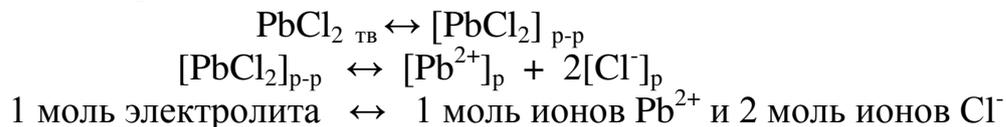
Условие образования осадков: Образование осадка происходит тогда, когда произведение концентраций ионов, входящих в состав осаждаемого вещества превышает табличное значение ПР для этого соединения. Пример: $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \geq \text{ПР}_{\text{BaSO}_4}$.

Растворимость малорастворимых электролитов

Растворимость осадка - S - численно равна концентрации насыщенного раствора (т.е. раствора над осадком):



В случае осадка PbCl_2 :



Таким образом, растворимость осадка равна концентрации насыщенного раствора малорастворимого электролита над осадком; концентрация электролита пропорциональна концентрации входящих в его состав ионов.

В общем случае, растворимость - S - малорастворимого электролита (осадка) общей формулы A_xB_y можно рассчитать по формуле:

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{PP_{A_xB_y}}{X^x \cdot Y^y}}$$

Факторы, влияющие на растворимость:

1. Влияние одноименного иона. Избыток одноименного иона приводит к понижению растворимости малорастворимого электролита, т.к. приводит к сдвигу гетерогенного равновесия вправо. Но более чем полуторократный избыток вводить нецелесообразно, т.к. это приведет к увеличению ионной силы раствора и, как следствие, может привести к увеличению растворимости осадка.

2. Влияние температуры. Растворимость многих осадков, используемых в гравиметрическом анализе, увеличивается с повышением температуры. В одних случаях это увеличение незначительно, в других - довольно сильное, как, например, для хлорида серебра. Заметно возрастает растворимость с повышением температуры у осадков MgNH_4PO_4 , CaC_2O_4 , PbSO_4 . Реже встречаются случаи, когда растворимость падает с повышением температуры. Растворимость некоторых веществ сначала возрастает, а затем начинает падать, например, у сульфата кальция.

3. Влияние среды - концентрации H^+ ионов. Это влияние определяется природой осадков. Например, осаждение гидроксида железа (III) будет практически полным при $\text{pH} = 3,5$, а наиболее полное осаждение алюминия достигается при 4,7 при применении NH_4OH , в то время как осаждение его в виде фосфатов необходимо вести при $\text{pH} = 3,7 - 3,9$. В отличие от солей слабых кислот осаждение малорастворимых солей одноосновных кислот (AgCl , AgBr , AgI) мало зависит от pH раствора. Малорастворимые суль-

фаты из кислых растворов осаждаются менее полно, чем из нейтральных или щелочных.

4. Солевой эффект. Различные сильные электролиты, присутствующие в растворе, увеличивают ионную силу раствора и, как следствие, их присутствие может способствовать увеличению растворимости осадка.

5. Влияние образования комплексных ионов. Ряд осадков характеризуется способностью реагировать с избытком осадителя, образуя растворимые комплексные соединения. Таковы, например, цианиды большинства металлов, оксалаты и аммиакаты некоторых переходных металлов, фосфаты хрома и ряд других осадков.

Механизм образования осадков

Рассмотрим процесс образования осадков. Образование осадка происходит тогда, когда произведение концентрации ионов превышает произведение растворимости осаждаемого соединения. На первой стадии осаждения образуются мельчайшие частицы осадка, так называемые *зародышевые кристаллы*. Время с момента смешения растворов реагентов до появления первичных частиц (зародышей) называется *индукционным периодом*. После первого этапа образования зародышей более вероятен их рост, а не образование новых зародышевых кристаллов.

В зависимости от индивидуальных свойств осаждаемых соединений, и, в первую очередь, от их растворимости, а также от условий осаждения, процесс укрупнения первичных частиц может протекать двумя различными путями. В соответствии с этим образуются *кристаллические*, либо *аморфные осадки*.

Осаждение кристаллических осадков

При образовании кристаллических осадков прибавление каждой порции осадителя не сразу вызывает образование зародышевых кристаллов, и осаждаемое вещество некоторое время остается в пересыщенном растворе. При постепенном введении осадителя выделение вещества из пересыщенного раствора происходит преимущественно на поверхности ранее образовавшихся зародышевых кристаллов, которые при этом растут постепенно, в конце концов, получается кристаллический осадок, состоящий из сравнительно небольшого числа относительно крупных кристаллов.

Таким образом, желая получить осадок крупнокристаллический, мы должны создать условия для образования меньшего числа зародышевых кристаллов, которые являются начальными центрами кристаллизации. Следовательно, раствор должен быть по возможности менее пересыщен относительно осаждаемого соединения.

При осаждении кристаллических осадков необходимо соблюдать следующие условия:

1. Вести осаждение из достаточно разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя.
2. Прибавлять осадитель медленно, по каплям, особенно в начале осаждения.
3. Постоянно перемешивать раствор стеклянной палочкой (во избежание сильных местных пересыщений).
4. Осаждение вести из горячего раствора горячим раствором осадителя, т.к растворимость большинства осадков с повышением температуры увеличивается.
5. Прибавлять при осаждении вещества, повышающие растворимость осадка. По окончании осаждения эта повышенная нами растворимость должна быть путем применения избытка осадителя снова понижена.

Осадок выдержать несколько часов (или несколько дней): при этом он претерпевает так называемое созревание, в ходе которого мелкие кристаллы растворяются, и за счет этого увеличиваются более крупные.

Осаждение аморфных осадков

Процесс образования аморфных осадков происходит следующим образом: прибавление каждой порции осадителя вызывает быстрое возникновение в жидкости огромного количества мелких зародышевых кристаллов с размерами, характерными для коллоидных частиц (1-100 мкм). Устойчивость коллоидных систем объясняется тем, что частицы из раствора адсорбируют находящиеся в избытке ионы (осадителя или растворителя) и, приобретая при этом одноименные заряды, не укрупняются. Если к такому коллоидному раствору добавить электролит, то противоположно заряженные ионы электролита, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, разряжают их и, тем самым, дают возможность укрупняться и выпадать в осадок. Разрушение коллоидной системы называется *коагуляцией*, которая завершается *седиментацией* или осаждением под влиянием сил тяжести. Т.о. аморфные осадки возникают за счет слипания коллоидных частиц в крупные агрегаты, которые оседают из раствора в виде хлопьев.

Электролиты, добавляемые к коллоидным растворам для ускорения коагуляции, называются *электролитами-коагулянтами*. Обычно в качестве коагулянтов применяют вещества, легко улетучивающиеся при прокаливании (например, соли аммония).

Также коагуляции способствует повышение температуры, т.к. способствует снижению адсорбции ионов, придающих заряд коллоидам. Поэтому осаждение аморфных осадков ведут из горячих растворов горячим раствором осадителя. При использовании разбавленных растворов аморфные осадки получаются рыхлыми, с очень большой поверхностью и поэтому сильно адсорбируют посторонние вещества. Чтобы исключить это нежелательное явление осаждение аморфных осадков ведут из концентрированных растворов. Осадки в этом случае получаются гораздо более плотными, с меньшей по-

верхностью, быстрее оседают и легче отмываются от примесей. При этом осадитель можно прибавлять быстро.

Т.о. при осаждении аморфных осадков необходимо соблюдать следующие условия:

1. Вести осаждение в присутствии электролита-коагулянта.
2. Осаждать из горячего раствора горячим раствором осадителя.
3. Осаждать из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя.
4. Раствор во время осаждения не перемешивать.

Сразу же после окончания осаждения добавить большое количество (100-150 мл) горячей воды, перемешать и осадок сразу отфильтровать.

Соосаждение

Процесс образования осадков может сопровождаться вторичным явлением – соосаждением. Выпадение в осадок вместе с осаждаемым соединением каких-либо посторонних веществ, которые в обычных условиях применяемым реактивом вообще не осаждаются, называется соосаждением.

Например, при осаждении $BaSO_4$ из раствора могут захватываться ионы Fe^{3+} , NO_3^- , а осадок $Fe(OH)_3$ захватывает ионы Al^{3+} , если осадителем служит гидроксид аммония NH_4OH .

Как показали экспериментальные исследования, существует несколько видов соосаждения. С точки зрения аналитической химии их всего удобнее разбить на две группы в зависимости от того, где находится примесь – на поверхности или внутри частиц осадка. В соответствии с этим различают *адсорбцию и окклюзию*.

Расчеты в гравиметрическом методе анализа

Весовой анализ обычно применяется для определения количеств вещества порядка 0,02-0,1 г. Относительная ошибка определения не превышает 0,1%, а при особо тщательной работе может быть доведена до 0,02-0,03%.

Вычисление содержания определяемого элемента проводится по массе весовой формы, например: масса осадка $AgCl$ равна 0,1290 г, для нахождения количества хлора составляют пропорцию:

В 143,3 г $AgCl$ содержится 35,5 г хлора

В 0,1290 г $AgCl$ содержится X г хлора

$$X = \frac{0,1290 \times 35,5}{143,3} = 0,0319$$

Т.о. масса хлора составила 0,0319 г.

В данном случае вычисляемое количество определяемого вещества (элемента) X выражается произведением двух множителей. Один из них –

найденная при анализе масса осадка (a) – является величиной переменной, другой множитель – отношение молекулярной (атомной) массы определяемого вещества (элемента) к молекулярной массе осадка (весовой формы). Последний множитель представляет собой величину постоянную и называется аналитическим множителем или фактором пересчета. Следовательно:

$$X = a \cdot F, \quad \text{где } F = M_{\text{опред}} / M_{\text{взвеш.}}$$

Факторы пересчета приведены в справочниках по аналитической химии.

Решение типовых задач

Задача 1: Вычислить произведение растворимости сульфата бария, если в литре насыщенного раствора содержится 0,0025 г BaSO_4 .

Решение: В растворе происходит частичное растворение и диссоциация соли на ионы:



Произведение растворимости определяется соотношением:

$$\text{ПР BaSO}_4 = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Чтобы вычислить произведение растворимости BaSO_4 , необходимо определить молярную концентрацию ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} :

1 моль BaSO_4 составляет: $M_{\text{BaSO}_4} = 137 + 32 + 16 \cdot 4 = 233$ г.

Молярное содержание соли и соответственного каждого из ионов составляет:

$$\frac{0,0025}{233} = 1,073 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

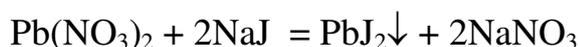
Т.о.: $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,073 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Следовательно,

$$\text{ПР BaSO}_4 = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (1,073 \cdot 10^{-5})^2 = 1,15 \cdot 10^{-10}.$$

Задача 2. Образуется ли осадок при смешивании 100 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 200 мл NaJ с концентрацией 0,15 г/л? Произведение растворимости иодида свинца равно $1,1 \cdot 10^{-9}$.

Решение: При смешивании этих растворов возможно образование осадка по уравнению:



Объем после смешения двух растворов становится равным:

$$V_{\text{р-ра}} = 100 + 200 = 300 \text{ мл}$$

Рассчитаем молярные концентрации ионов, образующих осадок:

Концентрация $[\text{Pb}^{2+}]$ после смешения станет равной:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{100 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{300} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Т.к. концентрация NaJ дана в г/л, необходимо ее перевести в молярную концентрацию: 1 моль NaJ составляет $23 + 127 = 150$ г. Из пропорции определяем молярную концентрацию NaJ и соответственно $[\text{J}^-]$ до смешения:

1 моль	-	150 г
x моль	-	0,15 г

отсюда $C_M = x = 0,15/150 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

После смешения растворов концентрация $[J^-]$ становится равной:

$$[J^-] = \frac{200 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{300} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Рассчитываем произведение концентраций ионов, образующих осадок с учетом уравнения диссоциации данной соли в растворе:



$$IP_{PbJ_2} = [Pb^{2+}] \cdot [J^-]^2 = 3,33 \cdot 10^{-4} \cdot (6,67 \cdot 10^{-4})^2 = 1,48 \cdot 10^{-10}$$

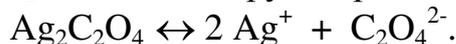
и сравниваем результаты расчета с табличным значением произведения растворимости PbJ_2 :

$$1,48 \cdot 10^{-10} < 1,1 \cdot 10^{-9}.$$

Расчеты показывают, что произведение концентраций ионов Pb^{2+} и J^- в полученном после смешивания растворе меньше величины табличного значения произведения растворимости иодида свинца. Следовательно, по отношению к иодиду свинца раствор будет ненасыщенным и осадка не получится.

Задача 3: Рассчитать растворимость оксалата серебра $Ag_2C_2O_4$ и концентрацию каждого из ионов в насыщенном растворе. Произведение растворимости данной соли равно $4,99 \cdot 10^{-15}$.

Решение: 1 способ: $Ag_2C_2O_4$ диссоциирует в растворе на ионы Ag^+ и $C_2O_4^{2-}$:



Так как из каждой молекулы $Ag_2C_2O_4$ получается два иона серебра и один оксалат-ион, то концентрация оксалат-ионов равна общей концентрации растворенной соли, а концентрация ионов серебра в два раза больше. Обозначим молярную концентрацию насыщенного раствора $Ag_2C_2O_4$ через x . Тогда:

$$[Ag_2C_2O_4] = x; \quad [Ag^+] = 2x; \quad [C_2O_4^{2-}] = x;$$

$$IP_{Ag_2C_2O_4} = [Ag^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}] = 4,99 \cdot 10^{-15}.$$

Подставляя сюда концентрации ионов, выраженные через x , получаем:

$$4x^3 = 4,99 \cdot 10^{-15};$$

$$x^3 = 1,25 \cdot 10^{-15};$$

$$x = \sqrt[3]{1,25 \cdot 10^{-15}} = 1,0785 \cdot 10^{-5}.$$

Растворимость вещества при данной температуре измеряется концентрацией его насыщенного раствора. Следовательно, растворимость $Ag_2C_2O_4$ равняется $1,0785 \cdot 10^{-5}$ моль/л, содержание ионов составляет $[Ag^+] = 2,157 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[C_2O_4^{2-}] = 1,0785 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2 способ: При расчете растворимости соли $Ag_2C_2O_4$ можно воспользоваться формулой:

$$S = \sqrt[x+Y]{\frac{PP_{A_xB_y}}{X^X \cdot Y^Y}}$$

Здесь (с учетом диссоциации данной соли в растворе) $X = 2$, $Y = 1$ получим значение растворимости:

$$S = \sqrt[2+1]{\frac{PP_{Ag_2C_2O_4}}{2^2 \cdot 1^1}},$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{4,99 \cdot 10^{-15}}{4}} = 1,0785 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Далее аналогично выше приведенным рассуждениям: растворимость $Ag_2C_2O_4$ равна $1,0785 \cdot 10^{-5}$ моль/л; содержание ионов $[C_2O_4^{2-}] = 1,0785 \cdot 10^{-5}$ моль/л; содержание ионов серебра составляет $[Ag^+] = 2,157 \cdot 10^{-5}$.

Задача 4: Осадок, содержащий 0,3 г $CaCO_3$, промыт 300 мл воды. Вычислить сколько граммов $CaCO_3$ будет при этом растворено и какова будет потеря осадка (в процентах) вследствие растворимости соли.

Решение: 1. В приложении 1 находим величину $PP_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

2. По уравнению диссоциации соли $CaCO_3$ можно принять концентрации ионов Ca^{2+} и ионов CO_3^{2-} равными x и определить растворимость $CaCO_3$ в моль/л:

$$\begin{aligned} PP_{CaCO_3} &= [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = x \cdot x = 4,8 \cdot 10^{-9}; \\ x &= \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,9 \cdot 10^{-5}; \\ [Ca^{2+}] &= [CO_3^{2-}] = [CaCO_3] = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

В 300 мл воды растворится $6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 0,3 = 2,07 \cdot 10^{-5}$ моль $CaCO_3$.

3. Определим, сколько граммов $CaCO_3$ растворится в 300 мл воды:

$$\text{М.м. } CaCO_3 = 40 + 12 + 16 \cdot 3 = 100 \text{ г,}$$

тогда: $2,07 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 0,00207 \text{ г } CaCO_3$ перейдет в раствор.

4. Найдем, сколько процентов это составит от навески:

$$\begin{aligned} 0,3 \text{ г } CaCO_3 &\text{ составляет } 100\% \\ 0,00207 \text{ г } CaCO_3 &\text{ составит } x \%. \end{aligned}$$

$$x = \frac{0,00207 \cdot 100}{0,3} = 0,7\%.$$

Таким образом, потеря от промывания осадка водой составит 0,7%.

Вопросы для самоконтроля

1. Сущность гравиметрического метода анализа.
2. Отличие весовой формы от осаждаемой.
3. Сущность метода отгонки.

4. Механизмы образования кристаллических и аморфных осадков.
5. Условия правильного осаждения разных по природе осадков.
6. Произведение растворимости, растворимость осадков.
7. Явление соосаждения, позитивные и негативные моменты данного явления.
8. Выбор осадителя в гравиметрическом анализе; требования, предъявляемые к осадителю.

ТЕМА 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Сущность титриметрического анализа и классификация его методов. Основные понятия в объемном анализе: стандартные растворы, эквивалентная масса, титр, титрование, точка эквивалентности, индикаторы. Способы выражения концентраций растворов. Установочные вещества и требования, предъявляемые к ним. Способы титрования. Буферные растворы. Кривые титрования. Титрование сильной кислоты сильным основанием. Титрование слабой кислоты сильным основанием. Титрование многоосновных кислот. Вычисления результатов определений в объемном анализе.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Титриметрическим (объемным) анализом называют метод, в котором количественное измерение определяемого вещества проводят путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих в реакцию. Следует обратить внимание, что в титриметрическом методе анализ вещества основан на применении закона эквивалентов. Момент окончания реакции, когда взаимодействующие вещества полностью прореагируют между собой, называют точкой эквивалентности, т.к. в этот момент количества взаимодействующих веществ строго эквивалентны. Момент эквивалентности может быть установлен по изменению окраски реагирующих веществ (например, в методе перманганатометрии) или по изменению окраски индикаторов (метод нейтрализации). Следует разобраться, почему не все аналитические реакции применимы в титриметрическом методе и каким требованиям должны удовлетворять реакции, используемые в данном методе.

Ознакомьтесь и запомните новые термины титриметрии: титрант, установочное вещество, стандартное вещество, рабочий раствор, титр раствора, нормальность раствора, точка эквивалентности, кривая титрования. Изучите требования, предъявляемые к титрантам. Необходимо научиться правильно рассчитывать эквивалентную массу (эквивалент) кислот, щелочей и солей. Также ознакомьтесь с классификацией методов титриметрии: методом кислотно-основного титрования (нейтрализации), методами осаждения и ком-

плексообразования, методами окисления-восстановления и разберите, что лежит в основе деления.

Краткий теоретический материал

Титриметрическим анализом называют метод, в котором количественное определение вещества проводят путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих в реакцию.

По сравнению с гравиметрическим методом титриметрический метод имеет преимущество по скорости выполнения анализа. Ускорение определения достигается благодаря тому, что вместо взвешивания продукта (а также трудоемких операций фильтрования, промывания, сушки, прокаливания) измеряют объемы растворов реагирующих веществ, концентрация одного из которых – титранта - известна.

Титриметрические методы анализа основаны на законе эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом прямо пропорционально их эквивалентам

$$m_1/m_2 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2 ,$$

где m_1 и m_2 - массы реагирующих веществ;
 \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 – их эквиваленты (эквивалентные массы).
 При переходе к растворам закон принимает форму

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 ,$$

где V_1 и V_2 – объемы реагирующих веществ
 N_1 и N_2 – нормальность (нормальная концентрация) растворов реагирующих веществ.

Нормальность растворов – способ выражения концентрации, выражающий число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора.

Грамм – эквивалентом вещества или его эквивалентной массой называют количество его граммов, химически равноценное 1 грамм – атому (или грамм-иону) водорода в данной реакции. Расчет 1 г-эquiv. вещества:

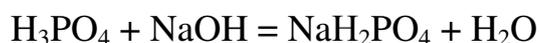
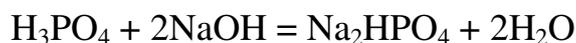
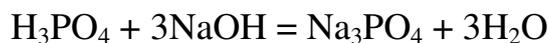
Для кислот: молярная масса / число протонов.

Для оснований: молярная масса / число гидроксо-групп.

Для солей: молярная масса / (число атомов металла соли · валентность катиона).

Однако грамм-эквивалент не является величиной постоянной, а зависит от реакции, что особенно важно для многоосновных кислот.

Рассмотрим 3 реакции:



В первом случае 1 гр-экв. фосфорной кислоты отвечает $1/3$ молярной массы – 32,66 г. Во втором случае только $1/2$ молярной массы (49 г). В третьей реакции 1 грамм – эквивалент фосфорной кислоты равен молярной массе кислоты – 97,99 г.

В случае окислительно-восстановительных реакций грамм-эквивалент вещества рассчитывается как отношение молярной массы к числу принимаемых или отдаваемых электронов. Например, для реакции:



$\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$: грамм-эквивалент KMnO_4 равен $1/5$ молярной массы;

$\text{Fe}^{2+} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$: грамм-эквивалент FeSO_4 равен молярной массе.

Из понятия об эквиваленте как о химически равноценном количестве следует, что грамм-эквиваленты представляют собой как раз те весовые количества веществ, которыми они вступают в реакцию друг с другом. Например, на нейтрализацию 1 г-экв. любой кислоты пойдет 1 г-экв. любой щелочи.

Очевидно, что и при титровании в реакции затрачиваются одинаковые количества грамм-эквивалентов титруемого и титрующего веществ до момента окончания реакции.

Растворы, содержащие 1 г-экв. вещества в 1 л, называют нормальными (или однонормальными). Так однонормальный раствор серной кислоты содержит $98,08 : 2 = 49,04$ г H_2SO_4 в 1 литре раствора. Чаще для уменьшения ошибки в титриметрии используют 0,1 н растворы или даже 0,01 н.

Титрование происходит от слова титр. *Под титром понимают число граммов или миллиграммов вещества, содержащееся в 1 мл раствора.*

Титрование – процесс постепенного приливания (небольшими порциями) титранта – раствора с известной концентрацией вещества – к раствору определяемого вещества до момента достижения точки эквивалентности.

Точка эквивалентности – окончание реакции, в этот момент взаимодействующие вещества полностью прореагируют друг с другом. В этот момент количества прореагировавших веществ строго эквивалентны. Точка эквивалентности может быть установлена по изменению либо окраски реагирующих веществ (например, в перманганатометрии) или по изменению окраски индикаторов.

Реакции, применяемые в титриметрическом методе, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Реакция должна быть практически необратимой. Это условие в титриметрическом методе еще важнее, чем в гравиметрическом, т.к. здесь нет возможности смещать равновесие реакции, вводя избыток реактива.

2. Момент окончания реакции (точка эквивалентности) должен быть хорошо заметен. В точке эквивалентности должна изменяться окраска или самих веществ, участвующих в реакции, или посторонних веществ - индикаторов, которые предварительно в очень небольших количествах вводят в анализируемый раствор.
3. Реакция должна протекать быстро, практически моментально.
4. Изменение внешних условий, при которых выполняют реакцию, не должно влиять на ее ход и на свойства конечных продуктов.

Титрант или раствор с точно известным титром можно приготовить путем взятия точной навески вещества на аналитических весах и растворении ее в мерной колбе (в точном объеме). Тогда титр раствора рассчитывают по формуле:

$$T = g/V, \text{ мл/г,}$$

где g – навеска вещества, г; V – объем раствора, л.

Для приготовления титрантов по навеске можно брать не любые вещества, а удовлетворяющие следующим требованиям:

1. Вещество должно быть химически чистым (не должно содержать примесей не более 0,1 – 0,05%).
2. Состав вещества должен строго соответствовать его химической формуле (например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).
3. Вещество должно быть устойчивым как в твердом состоянии, так и в растворе.
4. Желательна возможно большая величина грамм-эквивалента титранта, что меньше скажется на ошибке измерения.

Вещества, удовлетворяющие вышеперечисленным требованиям, называют *исходными или стандартными* (установочными), т.к., пользуясь ими, устанавливают титры всех остальных веществ.

Если вещества не удовлетворяют перечисленным требованиям, то из них готовят растворы приблизительной концентрации и устанавливают их титр с помощью титрования растворами, приготовленными из исходных установочных веществ (NaOH , HCl , H_2SO_4 и т. д.).

Классификация титриметрических методов анализа

I. По характеру протекаемой химической реакции различают:

1. *Метод кислотно-основного титрования* (метод нейтрализации). Этим методом определяют количество кислот (алкалиметрия) или оснований (ацидометрия), количество солей слабых кислот и слабых оснований, а также веществ, которые реагируют с этими солями. Применение неводных растворителей (спирты, ацетон) позволило расширить круг веществ, которые можно определить этим методом.

2. *Методы осаждения и комплексообразования.* Сюда относятся титриметрические определения, основанные на осаждении того или иного иона в виде малорастворимого соединения или связывания его в мало-диссоциированный комплекс.



3. *Методы окисления-восстановления (редоксиметрия).* Эти методы основаны на реакциях окисления-восстановления. Их называют обычно по применяемому титрованному раствору реагента: перманганатометрия (реакция окисления перманганат-ионом), броматометрия (реакция окисления броматом калия – KBrO_3), титанометрия (реакция восстановления ионами титана – Ti^{3+}) и т. д.

II. По способу титрования различают следующие титриметрические методы:

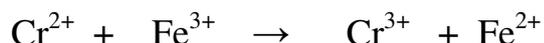
1. *Метод прямого титрования.* В этом случае определяемый ион титруют раствором реагента (или наоборот).

2. *Метод обратного титрования (титрование по остатку).* Этот метод применяют когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция протекает медленно. Например, для определения CaCO_3 навеску вещества обрабатывают избытком титрованного раствора HCl :



Оставшуюся непрореагировавшую кислоту HCl оттитровывают раствором щелочи и тем самым определяют количество соляной кислоты, не вошедшее в реакцию с CaCO_3 . Зная прилитое к CaCO_3 количество HCl , рассчитывают содержание CaCO_3 в пробе.

3. *Метод замещения.* Этот метод применяют тогда, когда затруднено определение точки эквивалентности, например при работе с неустойчивыми веществами. Например, в реакции:



ионы Cr^{2+} заменяют на ионы Fe^{2+} , которые затем оттитровывают (например, KMnO_4) и, тем самым, определяют содержание Cr^{2+} .

III. По технике выполнения анализа различают два метода:

1. *Метод пипетирования.* Навеска анализируемого вещества растворяется в точном объеме (например, 5,0765 г растворяют в воде так, чтобы общий объем раствора составлял 100 мл). Далее пипеткой из этого раствора отбирают аликвоты – точно измеренные объемы раствора – для проведения n параллельных измерений (например, по 10 мл в 3 колбы). Проводят n параллельных титрований растворов определяемого вещества раствором титранта. Расчет объема титранта, пошедшего на титрование анализируемого раствора, производят как среднее арифметическое из n параллелей.

2. Метод отдельных навесок. 3 разных навески анализируемого вещества растворяют в разных небольших объемах растворителя. Проводят титрование титрантом каждого раствора. Рассчитывают титр каждого анализируемого раствора и далее общий титр как среднее арифметическое трех параллельно измеренных и рассчитанных титров.

Каким бы из методов титрования не проводилось определение, всегда предполагается:

- наличие титранта, при помощи которого проводят титрование;
- точное измерение объемов одного или обоих растворов реагирующих веществ;
- вычисление результатов анализа.

Расчеты в титриметрических методах анализа

Вычисления проводят с использованием следующих формул:

Закон эквивалентов:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 .$$

Вычисление титра раствора:

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000} .$$

Вычисление массы определяемого вещества:

$$M_{\text{в-ва}} = N \cdot \mathcal{E} \cdot V \text{ р-ра.}$$

Вычисления при выражении концентраций через титр по определяемому веществу. При массовых анализах очень удобно выражать концентрации рабочих растворов не через нормальность или титр, а через так называемый титр по определяемому веществу, т.к. это значительно упрощает вычисления. Например, титр рабочего раствора AgNO_3 , употребляемого при массовых определениях иона Cl^- , обычно выражают по хлору, т.е. указывают со сколькими граммами Cl^- реагирует 1 мл раствора AgNO_3 . Вычисления проводят по формулам:

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{Cl}^-}}{1000} \quad ;$$

$$m_{\text{Cl}^-} = T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} \cdot V_{\text{AgNO}_3} .$$

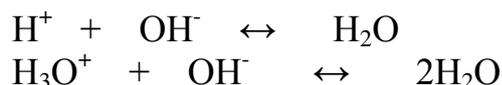
Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации) ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Кислотно-основное титрование. Основная реакция метода. Кривые титрования. Скачок титрования. Точка эквивалентности. Изменение рН раствора в

процессе титрования. Буферные растворы. Расчет рН значений среды для сильных и слабых кислот и оснований, гидролизующихся солей. Индикаторы метода кислотно-основного титрования. Стандартные растворы, их приготовление и установка титра и нормальности.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Следует запомнить, что к методу кислотно-основного титрования (нейтрализации) относят все аналитические определения, в основе которых лежит реакция:



По этому методу можно, пользуясь титрованным раствором какой-либо кислоты, проводить количественное определение щелочей (ацидиметрия) или, пользуясь титрованным раствором щелочи, количественно определять кислоты (алкалиметрия). Кроме того, данным методом возможно определение некоторых солей, имеющих сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза, жесткости воды и т.д. Следует разобраться, растворы каких веществ применяются в методе нейтрализации в качестве установочных и рабочих.

Обратите внимание, что в процессе титрования происходит изменение рН раствора (это можно проследить при построении кривой титрования). В момент эквивалентности величина рН раствора зависит от природы реагирующих веществ и их концентрации. В случае реагирования сильных кислот и оснований рН раствора в точке эквивалентности равен 7. Но если в реакции участвует слабый электролит (т.е. вещество, диссоциирующее на ионы в растворе в малой степени), то за счет гидролиза образующихся солей, рН в момент эквивалентности может быть больше или меньше 7.

Разберитесь, что представляют собой буферные растворы, их практическое значение и применение.

Ознакомьтесь с новыми терминами: индикаторы реакции, кислотно-основные индикаторы, интервал (область) перехода окраски индикатора, рК индикатора, индикаторная ошибка титрования. Разберитесь, почему важен правильный выбор индикатора для каждой аналитической реакции по данному методу и почему в этом случае необходим правильный расчет значений рН в процессе титрования и построение кривых титрования. Разберитесь примеры расчета рН значений среды в случае сильных и слабых кислот и оснований, а также гидролизующихся солей.

Краткий теоретический материал

В основе кислотно-основного титрования - метода нейтрализации - лежит реакция:

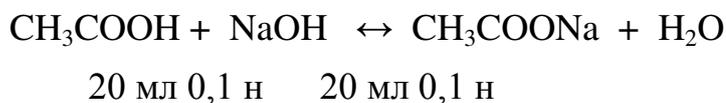


Техника кислотно-основного титрования проста и состоит в том, что к определенному объему раствора анализируемого соединения (кислоты, соли, основания) постепенно приливают из бюретки титрованный раствор (основания или кислоты) до наступления точки эквивалентности. Количество вещества в растворе, т.е. его концентрацию вычисляют по количеству реагента, пошедшего на титрование.

Точку эквивалентности в кислотно-основном методе устанавливают с помощью индикаторов, т.к. растворы почти всегда бесцветны.

При кислотно-основном титровании в зависимости от природы реагирующих веществ точку эквивалентности устанавливают либо в нейтральной, но чаще в щелочной или кислой среде. Для того, чтобы правильно подобрать индикатор, надо уметь правильно рассчитывать значения рН раствора, при котором наступает точка эквивалентности, поскольку индикаторы изменяют свою окраску достаточно в узком интервале значений рН.

Так, если будут реагировать сильная кислота и сильное основание, то точка эквивалентности наступит при $\text{pH} = 7$, если же мы будем титровать NH_4OH сильной кислотой, то точка эквивалентности наступит в кислой среде, т.к. NH_4OH - это слабый электролит. В случае применения слабых электролитов для расчета рН следует пользоваться табличными значениями их констант диссоциации (Прил. 2). Если мы будем титровать слабую кислоту CH_3COOH сильным основанием - NaOH , то титрование надо закончить в щелочной среде. Рассмотрим последний случай:



По закону эквивалентов $N_1 V_1 = N_2 V_2$.

До начала титрования среда слабокислая, т.к. уксусная кислота – слабый электролит. По мере добавления NaOH среда будет становиться все менее кислой и, наконец, станет нейтральной. Но к этому моменту израсходовано не 20 мл щелочи, а значительно меньше. Следовательно, раствор недотитрован, т.к. количество щелочи не эквивалентно количеству кислоты. Когда же к раствору кислоты будут прилиты все 20 мл щелочи, т.е. когда наступит точка эквивалентности, среда уже будет иметь щелочную реакцию.

Из вышесказанного следует, что при кислотно-основном титровании, нужно правильно рассчитать значение рН среды в точке эквивалентности, чтобы правильно выбрать индикатор.

Расчет значений рН в водных растворах электролитов

В данном разделе приведем основные формулы и примеры для определения рН растворов сильных кислот и оснований, слабых кислот и оснований, а также растворов гидролизующихся солей и буферных растворов.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$pOH = -\lg [OH^-] \quad pH = 14 - pOH$$

1. Для сильных кислот:

$$[H^+] = C_{к-ты}$$

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

$$pH = pC_{к-ты}$$

Пример: определим pH 0,02 М HCl:

$$pH = -\lg 0,02 = \lg (2 \cdot 10^{-2}) = 2 - \lg 2 = 2 - 0,3 = 1,7$$

2. Для сильных оснований:

$$pH = 14 - pOH \quad pH = 14 - (-\lg [OH^-]) \quad \text{или}$$

$$pH = 14 - pC_{осн.}$$

Пример: определим pH 0,03 М NaOH:

$$pH = 14 - (-\lg [OH^-])$$

$$pH = 14 - (-\lg 3 \cdot 10^{-2}) = 14 - (2 - \lg 3) = 14 - 2 + 0,48 = 12,48$$

3. Для слабых кислот:

$[H^+]$ будет определяться значением K_d кислоты (Приложение 2).

Например, для уксусной кислоты:

$$K_d = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,85 \cdot 10^{-5}.$$

По уравнению диссоциации: $[H^+] = [CH_3COO^-]$.

Пусть $x = [H^+]$, а концентрацию кислоты $[CH_3COOH]$ запишем как $C_{к-ты}$;

Следовательно, $x^2 = K_d \cdot C_{к-ты}$.

$$[H^+] = \sqrt{K_d \cdot C_{к-ты}}$$

$$pH = -\lg (\sqrt{K_d \cdot C_{к-ты}}) \quad \text{или}$$

$$pH = \frac{pK_{к-ты} + pC_{соли}}{2}.$$

Пример: Вычислим значение pH 0,04 М раствора CH_3COOH . Из Приложения 2 находим значение K_d $CH_3COOH = 1,86 \cdot 10^{-5}$; $pK = 4,75$. Проводим расчет:

$$pH = \frac{4,75 + (-\lg 4 \cdot 10^{-2})}{2} = \frac{4,75 + 2 - \lg 4}{2} = \frac{6,75 - 0,6}{2} = 3,075$$

4. Для слабых оснований:

$$pH = 14 - \frac{pK_{осн} + pC_{осн}}{2}.$$

Пример: Рассчитаем значение pH 0,05 М раствора NH_4Cl (Приложение 2: K_d $NH_4Cl = 1,79 \cdot 10^{-5}$; $pK = 4,75$):

$$pH = 14 - \frac{4,75 + (-\lg 5 \cdot 10^{-2})}{2} = 14 - \frac{4,75 + (2 - \lg 5)}{2} = 14 - \frac{4,75 + (2 - 0,7)}{2} = 10,98$$

5. Вычисление pH растворов гидролизующихся солей:

5.1. Соль, образована слабой кислотой и сильным основанием (например, CH_3COONa):

$$pH = 7 + \frac{pK_{к-ты} - pC_{соли}}{2} .$$

5.2. Соль, образована слабым основанием и сильной кислотой (например, NH_4Cl):

$$pH = 7 + \frac{pC_{соли} - pK_{осн}}{2} .$$

5.3. Соль, образована слабой кислотой и слабым основанием (например, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$):

$$pH = 7 + \frac{pK_{к-ты} - pK_{осн}}{2} .$$

6. *Вычисление pH буферных растворов.* Буферными называют растворы, поддерживающие постоянное значение pH среды при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи. Как правило, это смеси слабых кислот и их солей (например, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) или смеси слабых оснований и их солей ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$). Расчет pH буферных систем ведется по формулам:

6.1. Слабая кислота и ее соль:

$$pH = pK_{к-ты} + pC_{к-ты} - pC_{соли} .$$

6.2. Слабое основание и его соль:

$$pH = 14 - (pK_{осн} + pC_{осн} - pC_{соли}) .$$

Решение типовых задач

Задача 1: Навеска соды (Na_2CO_3) 2,500 г растворена в мерной колбе емкостью 500 мл. Вычислить: а) нормальность раствора; б) молярную концентрацию растворов; в) титр по HCl.

Решение:

1. Находим нормальную концентрацию раствора:

1 г-экв. Na_2CO_3 (эквивалентная масса - Э) составляет:

$$Э_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M/2 = \frac{23 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г} .$$

В 2,500 г Na_2CO_3 содержится $2,500/53 = 0,047$ г-экв. Na_2CO_3 .

Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 0,047 \text{ г-экв. в } 500 \text{ мл раствора} \\ x \text{ г-экв. в } 1000 \text{ мл (1 л) раствора.} \end{array}$$

Отсюда: нормальность раствора (число г-экв. в 1 л раствора) равна:

$$N = \frac{0,047 \cdot 1000}{500} = 0,0943 .$$

2. Для соли Na_2CO_3 фактор эквивалентности составляет $1/2$. Рассчитываем молярную концентрацию раствора, если известна нормальность раствора:

$$C_m = N \cdot 1/2 = 0,0943 \cdot 1/2 = 0,047 \text{ моль/л.}$$

3. Рассчитываем титр раствора Na_2CO_3 по определяемому веществу – по HCl :

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{HCl}}}{1000},$$

где $\mathcal{E}_{\text{HCl}} = M/1 = 1 + 35,5 = 36,5$ г.

Тогда
$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}} = \frac{0,0943 \cdot 36,5}{1000} = 0,003448 \text{ г/мл.}$$

Задача 2. Сколько миллилитров H_2SO_4 (плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 500 мл приблизительно 0,1 н раствора кислоты. Установить точную нормальность H_2SO_4 , если на 10 мл 0,1234 н раствора NaOH израсходовали в среднем 11,25 мл H_2SO_4 .

Решение: При полной нейтрализации серной кислоты величина её эквивалента равна $98,04 : 2 = 49,02$. Количество граммов чистой H_2SO_4 , необходимое для приготовления 0,5 л приблизительно 0,1 н раствора, можно вычислить так:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \mathcal{E} \cdot N \cdot V = 49,02 \cdot 0,1 \cdot 0,5 = 2,45 \text{ г.}$$

Из справочника находим, что H_2SO_4 плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ имеет концентрацию 96%. Вычислим, в каком количестве этой кислоты содержится 2,45 г чистой H_2SO_4 :

100 г 96 %-ной кислоты содержат 96 г H_2SO_4
 x г 96 %-ной кислоты содержат 2,45 г H_2SO_4

$$x = \frac{100 \cdot 2,45}{96} = 2,55$$

Чтобы перейти от массы к объёму воспользуемся формулой:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

$$V = \frac{2,55}{1,84} = 1,39 \text{ мл}$$

Таким образом, для приготовления 500 мл приблизительно 0,1 н раствора серной кислоты нужно отмерить мерным цилиндром 1,39 мл концентрированной H_2SO_4 , растворить и довести водой до объема 500 мл.

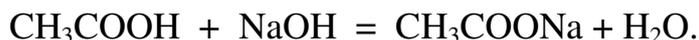
Установим точную нормальную концентрацию полученного раствора серной кислоты по формуле:

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10 \cdot 0,1234 / 11,25 = 0,1097 \text{ г-экв./л.}$$

Задача 3. При каком значении pH следует закончить титрование 0,2 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH и какой индикатор следует при этом использовать?

Решение. Уравнение реакции:



Согласно закону эквивалентов и с учетом данных задачи вытекает, что на титрование 1 объема 0,2 м раствора CH_3COOH будет затрачено 2 объема 0,1 М раствора NaOH . Тогда в точке эквивалентности мы имеем 3 объема. В точке эквивалентности кислота и щелочь полностью израсходованы, а рН среды будет определяться концентрацией образовавшейся соли ацетата натрия и степенью ее гидролиза. Концентрация соли будет равна:

$$C_m = 0,2 / 3 = 0,07 \text{ моль/л.}$$

CH_3COONa – соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой. В Приложении 2 находим константу диссоциации слабой уксусной кислоты $K_d = 1,85 \cdot 10^{-5}$. Расчет рН раствора соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой:

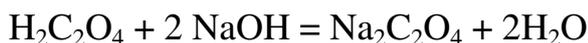
$$\text{pH} = 7 + \frac{pK_{\text{к-ты}} - pC_{\text{соли}}}{2}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{-\lg(1,8 \cdot 10^{-5}) - \lg 0,07}{2} = 7 + \frac{4,74 - 1,15}{2} = 8,8$$

Ответ: Чтобы правильно зафиксировать точку эквивалентности следует взять индикатор тимоловый синий (интервал рН перехода: 8,0 – 9,6; изменение окраски: желтая - синяя) или более доступный фенолфталеин (8,2-9,8; бесцветная – малиновая).

Задача 4. Чему равны нормальность и титр раствора NaOH , если при титровании им навески 0,159 г щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (растворенной в произвольном объеме воды) затрачено 24,60 мл раствора NaOH ?

Решение. Реакция протекает согласно уравнению:



Т.к. на 1 моль $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ требуется 2 моль NaOH , то эквивалент $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ составляет половину его молекулярной массы

$$\text{Э} = \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{2} = 126/2 = 63 \text{ г.}$$

Рассчитаем количество грамм-эквивалентов в навеске щавелевой кислоты:

$$0,159/63 = 0,0025 \text{ г-экв.}$$

Следовательно, такое же число эквивалентов содержалось в затраченных для титрования 24,60 мл NaOH . Отсюда составляем пропорцию для расчета нормальной концентрации раствора (число г-экв. в 1 л раствора):

$$\begin{array}{l} 0,0025 \text{ г-экв. содержится в } 24,60 \text{ мл} \\ x \text{ г-экв.} \quad \quad \quad \text{в } 1000 \text{ мл.} \end{array}$$

$$x = \frac{0,0025 \cdot 1000}{24,60} = 0,1026 \text{ г-экв.,}$$

т.е. нормальность раствора NaOH: $N_{\text{NaOH}} = 0,1026$ г-экв./л.

Определим титр раствора NaOH, предварительно рассчитав эквивалент NaOH:

$$\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = M/1 = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ г.}$$

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000}; \quad T = \frac{0,1026 \cdot 40}{1000} = 0,004104 \text{ г/мл.}$$

Вопросы для самоконтроля:

1. Сущность титриметрии - объемных методов анализа.
2. Классификация титриметрических методов анализа.
3. Требования к реакциям, применяемым в титриметрии.
4. Сущность кислотно-основного метода (метода нейтрализации).
5. Установочные вещества, применяемые для приготовления рабочих растворов в кислотно-основном методе анализа.
6. Буферные растворы, практическое применение.
7. Кривые титрования, скачок титрования, точка эквивалентности. Построение кривых титрования.
8. Индикаторы кислотно-основного титрования. Интервал перехода окраски индикаторов.

ТЕМА 4. МЕТОДЫ РЕДОКСИМЕТРИИ (ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ)

Общая характеристика методов редоксиметрии ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Методы окислительно-восстановительного титрования. Общая характеристика и применение при количественных определениях в аналитической химии. Окислительно-восстановительные потенциалы. Уравнение Нернста. Влияние различных факторов на величину окислительно-восстановительных потенциалов. Определение момента эквивалентности. Индикаторы метода окисления-восстановления.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Следует запомнить главное отличие методов редоксиметрии: при данных аналитических определениях используются окислительно-восстановительные реакции – реакции с переносом электронов. Если определяемое вещество способно отдавать электроны (восстановитель), т.е. окисляться, то его можно определять титрованием стандартным раствором окислителя и наоборот. Следует научиться определять направление реакции, используя уравнение Нернста. В редоксиметрии важно понять, что чем больше окислительно-восстановительный потенциал данной пары, тем более сильным окис-

лителем является её окисленная форма и тем более слабым восстановителем её восстановительная форма (Приложение 3). Следует разобраться, каким образом величина окислительно-восстановительного потенциала реакции зависит от следующих факторов: величины стандартного окислительно-восстановительного потенциала, концентраций окисленной и восстановленной форм, числа электронов, участвующих в реакции, концентрации водородных ионов. Рассмотрите классификацию методов редоксиметрии; классические методы титрования: перманганатометрию, иодометрию, бихроматометрию. Разберите возможности использования индикаторов в методах окислительно-восстановительного титрования.

Краткий теоретический материал

Методы окисления-восстановления основаны на использовании реакций окисления-восстановления. В качестве стандартных растворов в этих методах применяют растворы самых разнообразных окислителей и восстановителей.

Как правило, восстановители титруют растворами окислителей, а окислители – растворами восстановителей. Посредством стандартных растворов окислителей и восстановителей можно определять вещества, не обладающие окислительными и восстановительными свойствами, но осаждающиеся в виде нерастворимых соединений при действии окислителей или восстановителей. Определение такого рода веществ основано на предварительном их осаждении и последующем титровании ионов, связанных в осадок, или избытка окислителя или восстановителя, не вошедшего в реакцию.

В процессе титрования по методу окисления-восстановления наблюдается изменение окислительно-восстановительных потенциалов взаимодействующих друг с другом систем. Потенциал окислительно-восстановительной пары вычисляют по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Окисл.}]}{[\text{Восст.}]},$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал данной пары, В;

E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В (Приложение 3);

R – универсальная газовая постоянная (равная 8,313 Дж/моль·град);

T – абсолютная температура, °К;

n – число электронов, приобретаемых окислительной формой или теряемых

восстановительной формой;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/г-экв.;

[Окисл.] – концентрация окисленной формы электролита;

[Восст.] – концентрация восстановленной формы электролита.

Уравнение Нернста часто упрощают, подставляя в него численные значения известных констант и переходя от натурального логарифма к десятичному:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Окисл]}{[Восст]}$$

Если в реакции принимают участие ионы водорода, то величина E зависит и от концентрации ионов водорода:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Окисл][H^+]^m}{[Восст]}$$

где $[H^+]$ – концентрация водородных ионов;

m – коэффициент при водородном ионе в уравнении реакции.

Исследуя это уравнение, можно сделать следующие выводы:

1. Потенциал системы E зависит от величины нормального потенциала ($E^0_{\text{окисл./восстан}}$), от концентраций окислителя и восстановителя, от температуры (Приложение 3).
2. С увеличением температуры потенциал системы увеличивается
 $E \sim f(RT/F)$.
3. В реакциях, в которых участвуют $[H^+]$, потенциал системы увеличивается с ростом активности ионов водорода
 $E \sim f(C_{H^+})$.
4. Потенциал системы можно изменить введением в систему осадителя, который осаждает окислитель или восстановитель.

Момент эквивалентности в методах окисления-восстановления определяется либо по изменению окраски реагирующих веществ (например, в перманганатометрии), либо добавлением индикаторов, которые меняют свою окраску в зависимости от потенциала системы. Поэтому строят кривые титрования в зависимости E от V и по ним подбирают индикатор так, чтобы его показатель титрования вошел в скачок на кривой титрования. Индикаторы в этом случае называют редокс-индикаторами в отличие от кислотно-основных, применяемых в методе нейтрализации. Редокс-индикаторы представляют собой вещества, способные обратимо окисляться или восстанавливаться, причем окисленная и восстановленная формы их имеют различную окраску:



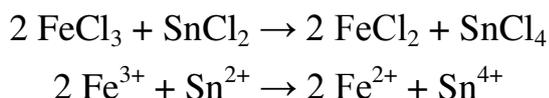
Если к раствору какого-либо восстановителя (или окислителя) прибавить 1-2 капли того или иного редокс-индикатора, то установится соответствующее потенциалу раствора отношение между концентрациями окисленной и восстановленной форм индикатора. При этом раствор приобретает соответствующую данному отношению окраску. Если такой раствор титровать каким-либо окислителем (или восстановителем), то величина потенциала E

раствора будет изменяться. Соответственно будет меняться также и отношение $[\text{Ind}_{\text{ок}}]/[\text{Ind}_{\text{восст}}]$. По достижению точки эквивалентности произойдет резкое изменение окраски раствора.

Решение типовых задач

Задача 1: В каком направлении пойдет реакция при смешении двух окислительно-восстановительных пар растворов $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ и $\text{SnCl}_4/\text{SnCl}_2$ с концентрациями окисленной и восстановленной форм, равными 1 моль/л?

Решение: Составляем уравнение окислительно-восстановительной реакции в молекулярном и ионном виде:

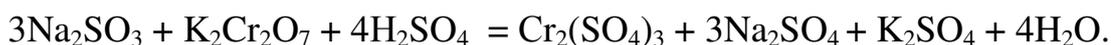


Находим по таблице (прил.3), что для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_0 = +0,78 \text{ В}$, для пары $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ величина $E_0 = +0,15 \text{ В}$.

Роль окислителя должна выполнять окисленная форма пары с большим окислительно-восстановительным потенциалом, т.е. в данном случае Fe^{3+} . Следовательно, реакция пойдет слева направо, и ионы Fe^{3+} будут окислять ионы Sn^{2+} , а не наоборот.

Задача 2. Запишите формулы для расчета окислительно-восстановительного потенциала системы при титровании сульфита натрия Na_2SO_3 бихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде.

Решение: Записываем уравнение реакции



Общий потенциал системы будет определяться суммой потенциалов протекающих полуреакций:

1. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}.$
2. $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+.$

В справочнике (прил. 3) находим величины стандартных потенциалов для пар $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ и $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$:

$$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1,33 \text{ В} \quad \text{и} \quad E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = +0,17 \text{ В}.$$

Записываем уравнения Нернста для расчета окислительно-восстановительного потенциала каждой пары:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} &= E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} &= E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]} \end{aligned}$$

Общий потенциал системы будет определяться суммой:

$$E = E_{Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}} + E_{SO_4^{2-} / SO_3^{2-}}$$

Вопросы для самоконтроля

1. Сущность методов редоксиметрии.
2. Определение направления протекания реакции.
3. Расчет окислительно-восстановительного потенциала системы, уравнение Нернста.
4. Факторы, влияющие на значение окислительно-восстановительного потенциала.
5. Редокс-индикаторы.
6. Расчет грамм-эквивалента вещества в окислительно-восстановительной реакции.

Перманганатометрия ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

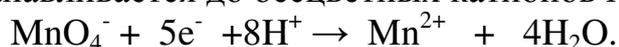
Перманганатометрия как окислительно-восстановительный метод при аналитических определениях. Основные реакции метода. Величина эквивалента перманганата калия в зависимости от рН значения среды. Приготовление и хранение раствора $KMnO_4$. Установочные вещества в методе перманганатометрии. Определение восстановителей и окислителей методом обратного титрования.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении данной темы следует запомнить, что данный окислительно-восстановительный метод анализа назван перманганатометрией т.к. рабочим раствором при титровании служит раствор перманганата калия. Следует обратить внимание, что перманганат калия проявляет окислительные свойства как в кислой, так и в нейтральной и щелочной средах. Сравните по справочным данным (Приложение 3) окислительную способность перманганата калия в кислой среде, а также в нейтральной и щелочной средах. После сравнения станет ясно, почему аналитические определения чаще всего проводят в кислых средах.

Краткий теоретический материал

Основным веществом, применяемым в качестве стандартного раствора окислителя в перманганатометрии, является $KMnO_4$. Обычно титрование стандартным раствором перманганата калия проводят в кислой среде, при этом $KMnO_4$ восстанавливается до бесцветных катионов Mn^{2+} :



В этом случае расчет окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ будет проводиться по уравнению Нернста:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0,059/n \cdot \lg [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}],$$

где $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,52$ в (Приложение 3).

Эквивалентная масса KMnO_4 в этом случае равна:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{158,03}{5} = 31,612$$

При титровании в нейтральной среде KMnO_4 восстанавливается до MnO_2 по уравнению:



В нейтральной среде эквивалентная масса равна $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \text{M.м.}/3 = 52,67$

В щелочных средах перманганат калия окисляется до иона MnO_4^{2-} :



Эквивалентная масса при этом равна молекулярной массе KMnO_4 .

Использование KMnO_4 в методе перманганатометрии в качестве стандартного раствора дает возможность фиксировать точку эквивалентности по появлению бледно-малиновой окраски раствора, вызываемой добавлением лишь одной капли избытка стандартного раствора KMnO_4 , т.к. даже очень разбавленные растворы KMnO_4 интенсивно окрашены.

Титр раствора KMnO_4 устанавливается по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эта кислота легко очищается от примесей перекристаллизацией, хорошо растворяется в воде.

Титрование перманганатом обычно проводят в кислой среде. При этом используют разбавленную серную кислоту (HCl окисляется перманганатом с образованием Cl_2). Если же в растворе присутствуют ионы, образующие осадки с серной кислотой, применяют азотную кислоту.

Методом перманганатометрии можно определять разнообразные органические и неорганические вещества:

а) восстановители: металлы (Fe , Bi , Ag , Cd , Zn и др.), неметаллы (S , P и др.), заряженные ионы неметаллов (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и т.п.), комплексные ионы-восстановители (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , CN^- , NO_2^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$, карбоновые кислоты, альдегиды, сахара и др.

б) окислители: Fe^{3+} , Mo^{6+} , Cr^{6+} , PbO_2 , NO_3^- , ClO_3^- , IO_3^- и др.

Метод перманганатометрии имеет ряд преимуществ:

1. Стандартный раствор окрашен в малиновый цвет. Точка эквивалентности легко фиксируется по покраснению раствора или по исчезновению окраски KMnO_4 (обратное титрование).
2. Титрование KMnO_4 можно проводить в кислой, нейтральной или щелочной среде.
3. $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,52$ В, поэтому многие вещества, которые невозможно оттитровать растворами более слабых окислителей, можно определять перманганатометрией.
4. KMnO_4 – легко доступный и дешевый реагент.

5. KMnO_4 применяют для определения веществ, которые не обладают окислительно-восстановительными свойствами (на них действуют восстановителями – переводят в осадок (например, оксалаты) и затем титруют KMnO_4 остаток восстановителя или ионы осадителя).

Перманганатометрия имеет недостатки:

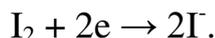
1. KMnO_4 трудно получить в химически чистом виде. Поэтому, исходя из навески кристаллического KMnO_4 , нельзя получить точный титр раствора KMnO_4 .
2. Стандартные растворы KMnO_4 неустойчивы и меняют свой титр; их необходимо периодически проверять.
3. Нельзя применять HCl для подкисления (образуется Cl_2).
4. Требуется нагревание растворов для титрования с достаточной скоростью. Но в некоторых случаях (при образовании летучих и термически неустойчивых продуктов) нагревание проводить нельзя.
5. Состояние динамических равновесий (образование ионов Mn с промежуточными степенями окисления), устанавливаемых в процессе титрования KMnO_4 , зависит от многих факторов, поэтому определение необходимо проводить при строго определенных условиях.

Иодометрия ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Иодометрия как окислительно-восстановительный метод. Реакции, лежащие в основе метода. Определение момента эквивалентности. Приготовление стандартных растворов йода и тиосульфата натрия; установочные вещества для йодометрии (бихромат калия). Титрование по методу замещения.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Изучая данную тему, обратите внимание, что вследствие достаточно низкого значения стандартного потенциала пары ($E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = + 0,5345 \text{ В}$) свободный йод является слабым окислителем. Он окисляет лишь восстановители, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$ по реакции:



Наоборот I^- -ионы являются более сильными восстановителями, т.е. легко отдают свои электроны веществам-окислителям:



Эти свойства йода и его ионов I^- лежат в основе йодометрии.

Разберите примеры использования на практике иодометрического метода анализа, как при прямых определениях, так и при косвенных (по методу замещения). Разберите также ограничения применения метода в аналитической практике.

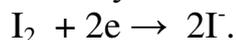
Краткий теоретический материал

Основным веществом, применяемым в качестве окислителя в йодометрии является элементарный йод ($E^0_{I_2/2I} = + 0,5345$ В). Как видно, относительный потенциал данной пары сравнительно невелик, следовательно, свободный йод является слабым окислителем. Он окисляет лишь восстановители, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше $E^0_{I_2/2I}$.

Наоборот I^- -ионы являются более сильными восстановителями по сравнению с Mn^{2+} - и Cr^{3+} - ионами. Имеется ряд окислителей, способных восстанавливаться I^- -ионами (таковы все окислители, имеющие $E^0 > +0,54$ В). Отсюда возникает двойное использование пары $I_2/2I^-$ в титриметрическом анализе: для определения восстановителей – окислением их раствором йода и для определения окислителей – восстановлением их иодид-ионами.

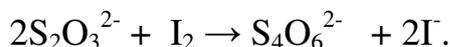
Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно в качестве стандартного раствора применяют его раствор в KI: $K[I_3]$.

Принципиальную схему реакции, протекающей при йодометрических определениях, можно представить следующим образом



Окислительно-восстановительный потенциал системы не зависит от концентрации ионов водорода, если реакция протекает в кислой среде. Йод окисляет SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , CN^- , SCN^- , AsO_3^{3-} , Cr^{3+} и др.

Основным веществом, применяемым в качестве восстановителя в йодометрии, является тиосульфат натрия, который реагирует с йодом по уравнению:



Зная нормальность раствора йода и затраченные на титрование объемы, вычисляют количество тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ в анализируемой жидкости. При йодометрическом определении окислителей поступают иначе. К исследуемому раствору прибавляют избыток иодида калия, из которого окислитель выделяет строго эквивалентное количество свободного йода. Последний оттитровывают раствором восстановителя в присутствии крахмала и вычисляют содержание окислителя.

В качестве индикатора в йодометрии применяют крахмал, т.к. свободный йод окрашивает крахмал в синий цвет. Если к раствору какого-нибудь восстановителя прибавить крахмал и титровать йодом, то после достижения точки эквивалентности избыточная капля йода вызывает исчезающую синюю окраску.

Йодометрическое определение кислот. Йодиды (I^-) с йодатами (IO_3^-) в присутствии кислот (H^+) реагируют согласно уравнению:



Используя эту реакцию, можно определять кислоты йодометрическим методом. Йодометрические определения отличаются большим разнообразием и этим объясняется широкое применение метода в практике.

Преимущества йодометрического метода:

1. Метод отличается большой точностью. Растворы йода окрашены и титрование можно осуществлять без индикатора.
2. Йод растворим в органических растворителях, поэтому широко применяют неводные растворы для йодометрических определений.

Недостатки метода:

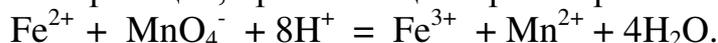
1. Потери йода вследствие его летучести (титруют на холоду и быстро). Избыток KI уменьшает ошибку.

$$4\text{I}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$$
2. При низких значениях pH (очень кислый раствор) и на свету ионы I⁻ окисляются, поэтому титрование ведут в умеренно кислых средах и растворы держат в темноте.
3. Осадки обладают способностью адсорбировать I₂, поэтому в конце титрования нужно хорошо взбалтывать титруемый раствор.
4. Изменение титров растворов Na₂S₂O₃ и I₂ в процессе хранения и использования может привести к ошибкам в титровании. Поэтому перед началом опыта следует проверять титр этих растворов.

Решение типовых задач

Задача 1: Навеску 0,09123 г железной руды перевели в раствор, восстановили железо (III) до железа (II) и оттитровали 15,10 мл 0,1020 н раствором KMnO₄. Вычислить массовую долю железа в руде.

Решение. Основная реакция, протекающая в растворе:



Рассчитаем, сколько грамм-эквивалентов KMnO₄ содержится в затраченных на титрование 15,10 мл 0,1020 н раствора:

$$\begin{array}{l} 0,1020 \text{ г-экв.} \text{ содержится в } 1000 \text{ мл раствора} \\ x \text{ г-экв.} \quad \quad \quad \text{ - } \quad \quad \quad \text{ в } 15,10 \text{ мл раствора} \end{array}$$

отсюда

$$x = \frac{0,1020 \cdot 15,10}{1000} = 0,00154 \text{ г-экв.}$$

Следовательно, точно такое же число грамм-эквивалентов железа содержалось в растворенной навеске руды, т.е 0,00154 г-экв. Fe.

Вычислим эквивалентную массу железа и количество железа в навеске:

$$\text{Э}_{\text{Fe}} = \text{М.м.}/1 = 55,85 \text{ г}$$

$$m_{\text{Fe}} = 55,85 \cdot 0,00154 = 0,08602 \text{ г.}$$

По отношению к навеске железной руды содержание железа в процентах составляет:

$$\begin{array}{l} 0,09123 \text{ г} \quad \quad \text{ - } \quad 100 \% \\ 0,08602 \text{ г} \quad \quad \text{ - } \quad x \% \end{array}$$

$$x = \frac{0,08602 \cdot 100}{0,09123} = 94,29 \text{ \%}.$$

Задача 2. В раствор, содержащий избыток иодида калия и серной кислоты, внесли 20 мл раствора перманганата калия KMnO_4 с титром по кислороду 0,0011 г/мл. Выделившийся йод оттитровали 23,15 мл раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать титр тиосульфата по йоду.

Решение. Рассчитаем нормальность раствора KMnO_4 , если известен его титр по кислороду. Нормальность входит в формулу для расчета титра по веществу:

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{O}_2} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{O}_2}}{1000}$$

Отсюда

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{O}_2}}$$

С учетом, что $\mathcal{E}_{\text{O}_2} = 16/2 = 8$ г

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,0011 \cdot 1000}{8} = 0,1375 \text{ г-экв./л.}$$

Зная нормальность раствора, рассчитаем число г-экв KMnO_4 , содержащихся в затраченных на титрование 20 мл раствора:

$$\begin{array}{l} 0,1375 \text{ г-экв. в } 1000 \text{ мл раствора} \\ x \text{ г-экв. в } 20 \text{ мл раствора} \end{array}$$

$$x = \frac{0,1376 \cdot 20}{1000} = 0,00275 \text{ г-экв.}$$

Точно такое же число грамм-эквивалентов тиосульфата натрия содержалось в 23,15 мл раствора и такое же число грамм-эквивалентов йода, который оттитровали тиосульфатом.

Для того чтобы определить титр тиосульфата по йоду по формуле:

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{I}_2}}{1000}$$

Предварительно рассчитаем нормальность раствора тиосульфата натрия:

$$\begin{array}{l} 0,00275 \text{ г-экв. содержатся в } 23,15 \text{ мл раствора} \\ x \text{ г-экв.} \quad \quad \quad \text{в } 1000 \text{ мл раствора} \end{array}$$

$$N = x = \frac{0,00275 \cdot 1000}{23,15} = 0,11879 \text{ г-экв./л.}$$

Грамм-эквивалент йода составляет $\mathcal{E}_{\text{I}_2} = 126,9$.

Используя эти данные, рассчитываем искомый титр:

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2} = \frac{0,11879 \cdot 126,9}{1000} = 0,01507 \text{ г/мл.}$$

Задача 3: Навеска медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве 6,2508 г растворена в мерной колбе на 250 мл. Для титрования взято 25 мл приготовленного раствора медного купороса, к нему добавлен избыток раствора KI . На титрование выделившегося йода пошло 24,1 мл тиосульфата натрия, нормальная концентрация которого равна 0,1016 г-экв./л. Вычислить содержание чистой меди.

Решение: Используя уравнение:



Можно узнать нормальную концентрацию приготовленного раствора сульфата меди:

$$N_{\text{CuSO}_4} = \frac{0,1015 \cdot 24,1}{25} = 0,0978 \dots \text{г-экв./л.}$$

В 250 мл раствора медного купороса (в навеске $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) содержание чистой меди составляет:

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = \text{Э}_{\text{Cu}^{2+}} \cdot N_{\text{CuSO}_4} \cdot V_{\text{CuSO}_4} / 1000 = 63,54 \cdot 0,0978 \cdot 250 / 1000 = 1,5535 \text{ г.}$$

Вопросы для самоконтроля

1. Сущность метода перманганатометрии и основные реакции.
2. Рабочие растворы в перманганатометрии и установочные вещества.
3. Значение эквивалентной массы перманганата калия и величины стандартного окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от pH значения среды.
4. Применение перманганатометрии для аналитических определений веществ - восстановителей.
5. Сущность метода йодометрии. Основные реакции метода.
6. Рабочие растворы и установочные вещества в йодометрии.
7. Применение йодометрии для определения окислителей и восстановителей.

ТЕМА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ХРОМАТОГРАФИЯ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Классификация физико-химических методов анализа. Хроматография – как физический метод разделения и концентрирования веществ. Процессы, лежащие в основе хроматографии. Классификация хроматографических методов анализа. Понятие подвижной и неподвижной фазы в хроматографии. Колоночная хроматография. Тонкослойная хроматография. Ионообменная хроматография. Газо-адсорбционная и газо-жидкостная виды хроматографии. Основные узлы и детекторы современного хроматографа. Практическое применение хроматографии.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Следует разобраться, что в отличие от классических (химических) методов анализа главной особенностью физико-химических методов является возможность анализа химического состава веществ путем измерения их физических или физико-химических характеристик. При таком анализе используется не просто взаимодействие вещества с реактивом, но и взаимодействие с различного вида полями, электрическим током, электромагнитными излучениями. При изучении классификации физико-химических методов, следует понять, какие физические свойства веществ положены в основу деления методов.

Изучение физико-химических методов анализа начните с изучения хроматографического метода – в настоящее время являющегося наиболее эффективным методом разделения и анализа сложных многокомпонентных смесей. Рассмотрите, какие физические свойства вещества положены в основу хроматографии.

Разберите понятия подвижной и неподвижной фаз, их возможные агрегатные состояния. Обратите внимание на многообразие применяемых на практике подвижных фаз - элюентов и неподвижных фаз - сорбентов (модифицированных, привитых и т.д.).

Изучите отличия колоночной хроматографии от тонкослойной, а также особенности и применение на практике ионообменной хроматографии.

На примере газо-жидкостной хроматографии разберите, как с помощью хроматографии можно сделать качественный и количественный анализ вещества, как эти задачи решаются при определении основных газо-хроматографических параметров разделения. Попробуйте разобраться в устройстве современного газового хроматографа.

Приведите примеры применения на практике хроматографических методов для анализа многокомпонентных смесей, а также анализа качества выпускаемой продукции.

Краткий теоретический материал **Классификация физико-химических методов анализа**

В основе физико-химических (инструментальных) методов анализа лежит изучение изменений физических или физико-химических характеристик анализируемой системы, происходящих в результате определенных химических реакций. Методы могут быть основаны на изучении взаимодействия анализируемого вещества с различного вида полями, электрическим током, инфракрасным, видимым и ультрафиолетовым излучением.

Классификация физико-химических методов проведена с учетом протекающих в анализируемой системе процессов, которые в свою очередь зависят от индивидуальных свойств веществ. Каждое вещество отличается от других веществ своим составом, строением и обладает некоторыми индиви-

дуальными, только одному ему присущими свойствами-признаками. Многообразие методов вытекает из многообразия свойств веществ, поскольку любое относительно легко измеряемое свойство может быть положено в основу физико-химического метода анализа. В зависимости от исследуемых свойств различают следующие группы методов: хроматографические и экстракционные, спектральные, масс-спектрометрические, радиометрические, электрохимические и др.

Хроматографические и экстракционные методы относятся к методам разделения и концентрирования компонентов сложных смесей и основаны на таких физических свойствах веществ как адсорбция и растворение, а также способность компонентов смеси к распределению между двумя несмешивающимися фазами.

Спектральные (оптические) методы основаны на взаимодействии с исследуемым веществом излучения в различных областях шкалы электромагнитного спектра: в области рентгеновских лучей, УФ-, видимой и ИК-областях. Различают атомную спектроскопию (элементный анализ) и молекулярную спектроскопию (молекулярный анализ). К атомной спектроскопии относят атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный методы, а также рентгеновские методы анализа: рентгенофлуоресцентный, рентгенофотоэлектронный и др. К молекулярной спектроскопии относят инфракрасную (ИК), ультрафиолетовую (УФ) спектроскопию, фотоколориметрию, люминесцентный анализ и др.

К оптическим методам анализа относят также рефрактометрию – в основе лежит измерение показателя преломления вещества, поляриметрию – измерение угла вращения плоскости поляризованного светового луча, нефелометрию – измерение интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами суспензии или эмульсии и др.

Масс-спектрометрические методы анализа помогают осуществить идентификацию анализируемого вещества путем ионизации его молекул, последующего разделения ионов в магнитном поле с определением их массы. Синтез хроматографических и масс-спектрометрических методов представлен в одном из самых современных методов – хромато-масс-спектрометрии, с помощью которого специалисты проводят идентификацию компонентов очень сложных смесей.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронно-парамагнитный резонанс (ЭПР) - методы исследования, применимые только к соединениям, атомы которых при помещении их в магнитное поле поглощают кванты света определенной частоты, соответствующей энергии перехода на более высокий энергетический уровень, и при этом меняют знак спина – момента количества движения.

Электрохимические методы анализа основаны на изучении явлений, которые происходят на электродах, находящихся в контакте с испытуемыми растворами, а также в межэлектродном пространстве. Все методы можно разделить на две группы:

1. Методы, основанные на протекании электродной реакции: *потенциометрия, кулонометрия, вольтамперометрия и др.*
2. Методы, связанные с протеканием реакции в межэлектродном пространстве: *кондуктометрия, диэлектрометрия и др.*

Хроматографические методы анализа

Хроматография – один из наиболее эффективных методов разделения и анализа сложных многокомпонентных смесей. В основе хроматографических методов лежит такое физическое свойство поверхности твердого или жидкого вещества как адсорбция - способность поглощать молекулы других газообразных или жидких веществ. На этом свойстве основано разделение сложных смесей веществ на составляющие компоненты, концентрирование микроколичеств соединений, очистка химических соединений от загрязняющих примесей.

Любая хроматографическая система состоит из трех составных частей (Рис.5.1):

1. Неподвижная фаза – сорбент: фаза, на которой происходит разделение.
2. Подвижная фаза – элюент: продвигает компоненты смеси вдоль неподвижной фазы.
3. Анализируемая многокомпонентная смесь.

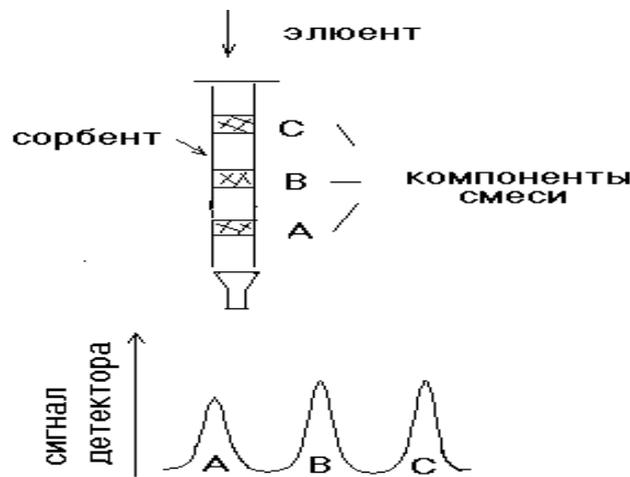


Рис. 5.1. Общая схема разделения смеси на индивидуальные компоненты методом колоночной хроматографии.

Классификация хроматографических методов анализа

1. По природе явлений различают:

Адсорбционную хроматографию – в основе лежит явление адсорбции. Описывается уравнениями Ленгмюра, Гибса, Фрейндлиха.

Распределительную хроматографию - в основе лежит растворимость различных веществ в жидкости. Разделение смеси происходит на границе раздела подвижной и неподвижной фаз.

Осадочную хроматографию - в основе лежит образование нерастворимых соединений – осадков в результате химических реакций разделяемых компонентов с подвижной фазой – осадителем.

2. По агрегатному состоянию подвижной – неподвижной фаз различают *жидкостно-адсорбционную, жидкостно-жидкостную, газо-адсорбционную, газо-жидкостную хроматографию.*

3. По технике выполнения различают *колоночную, тонкослойную, бумажную, капиллярно-колоночную* виды хроматографии.

В простейшем случае разделения методом хроматографии исследуемую смесь, содержащую окрашенные компоненты, фильтруют под небольшим разрежением через стеклянную колонку, заполненную бесцветным адсорбентом – неподвижной фазой (рис.2.1.). Разделяемую многокомпонентную смесь помещают вверху колонки. Сверху приливают чистый растворитель или смесь растворителей – подвижную фазу (элюент). По мере продвижения подвижной фазы и захваченной ею анализируемой смеси компоненты смеси вследствие их различной сорбируемости на неподвижной фазе – сорбенте будут продвигаться по колонке с разной скоростью и тем самым разделяться.

При правильно поставленном эксперименте вдоль колонки появляется ряд окрашенных полос, содержащих индивидуальные компоненты смеси (рис.2.1). Разделенные компоненты вымывают растворителем и собирают отдельные порции – элюаты. Такой вид хроматографии – где разделение происходит в колонке - называют колоночной хроматографией.

Следует отметить, что эффективность разделения зависит от правильного подбора системы сорбент – элюент – разделяемая смесь. Наилучшим вариантом является применение тонкослойной хроматографии для экспресс-анализа пригодности системы сорбент-элюент с последующей оптимизацией условий применительно к разделению на колонке.

Тонкослойная хроматография

Среди современных хроматографических методов в значительной мере способствовавших развитию анализа органических и биоорганических соединений и совершенствованию способов препаративного разделения, заметное место занимает тонкослойная хроматография – ТСХ. Методом ТСХ разделяют вещества, строение которых различается природой, числом и характером полярных и неполярных групп или их заместителей, а также структурные и пространственные изомеры.

Одним из основных преимуществ ТСХ является простота используемого оборудования: специальные, выпускаемые промышленным способом, металлические или стеклянные пластинки с нанесенным тонким слоем сорбен-

та, герметичные стеклянные камеры и элюенты, используемые в колоночной хроматографии. Чем больше полярность элюента, тем выше скорость передвижения элюента по тонкому слою сорбента.

Техника выполнения разделения методом ТСХ: В 2-3 см от края пластинки на стартовую линию в виде пятен вносят пробы анализируемой смеси и метчиков-свидетелей – ожидаемых компонентов для надежности идентификации (рис. 5.2.). На расстоянии 1 см от верхнего края отмечают линию финиша – линию фронта растворителя.

Нижний край пластинки погружают в растворитель – элюент. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению.

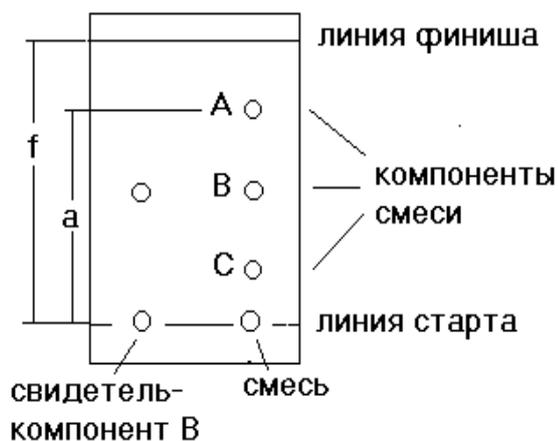


Рис. 5.2. Разделение компонентов сложной смеси методом ТСХ

Сорбционные и разделительные свойства системы характеризуются коэффициентом движения – R_f . Для определенной хроматографической системы сорбент - элюент значения R_f являются константами.

Если на хроматограмме образуются окрашенные зоны, то проводят визуальные наблюдения. Невидимые хроматограммы (содержащие бесцветные компоненты) проявляют соответствующими химическими реагентами. Так, например, для обнаружения аминокислот и пептидов применяют нингидрон.

Несколько реже для целей разделения используют бумажную хроматографию (БХ), где в качестве неподвижной фазы используется целлюлозное волокно бумаги. Бумажная и тонкослойная хроматографии сходны по технике выполнения. Таким образом, БХ и ТСХ – методы разделения простые по технике выполнения, экспрессны, не требуют дорогостоящего оборудования.

Ионообменная хроматография

Одним из видов колоночной хроматографии является ионообменная хроматография (ИОХ). Здесь в качестве неподвижной фазы используются

иониты или ионообменники - твердые, малорастворимые органические или неорганические высокомолекулярные кислоты, основания и их соли.

В состав высокомолекулярных кислот и их солей входит высокомолекулярный анион – макроанион, который не может переходить в раствор. Эти высокомолекулярные вещества легко обмениваются катионами с раствором и поэтому называются *катионитами*. Анионы, находящиеся в растворе, отталкиваются одноименно заряженным макроанионом и не поглощаются катионитами. Практически не сорбируются и неионизирующиеся молекулы, например, молекулы многих органических веществ. Именно на этом основано отделение при помощи катионитов катионов от анионов (с одновременной заменой данных ионов другими) и от органических веществ. Пользуясь различной растворимостью высокомолекулярных солей в тех или иных условиях (различием в сорбции катионов), можно разделять на катионитах также и катионы.

Катиониты содержат в своем составе активные кислотные группы типа:



Водород этих групп способен обмениваться на другие катионы. Сущность катионного обмена можно выразить следующим образом:



где R – сложный анион синтетической смолы.

В состав высокомолекулярных оснований и их солей – *анионитов* - входит высокомолекулярный катион. Аниониты могут обмениваться анионами и не сорбируют катионы и неионизированные молекулы.

В настоящее время широко используются органические иониты – ионообменные смолы. В качестве катионитов часто применяют высокомолекулярные сульфокислоты $[\text{MA}](\text{SO}_3\text{H})_n$, например, катионит марки КУ-2.

Практическое применение метода: хроматографическое разделение на ионитах широко используется в технике для опреснения вод, очистки растворов от нежелательных примесей, для извлечения полезных веществ, а также в химическом анализе.

Аппаратурное оформление хроматографических методов анализа Газо-адсорбционная и газо-жидкостная хроматография

При использовании в качестве подвижной фазы газа, проходящего через твердый сорбент, имеем дело с газо-адсорбционной хроматографией (ГАХ), а при прохождении газа через жидкость, нанесенную в виде пленки на твердый сорбент, – с газо-жидкостной хроматографией (ГЖХ). Реализация данных методов возможна только с использованием прибора – газового хроматографа.

В методах ГАХ и ГЖХ при прохождении смеси веществ через колонку с сорбентом эти вещества многократно участвуют в процессах адсорбции и десорбции или в процессах распределения, таким образом, что чем больше циклов проходит вещество, тем дольше оно находится в колонке. Вещество, которое хуже адсорбируется, выходит из колонки первым. Последовательность выхода всегда будет определяться способностью вещества к адсорбции на данном сорбенте.

Аппаратурно оформленные виды хроматографии выгодно отличаются от «ручных» ее видов тем, что:

- позволяют быстро проводить анализ многокомпонентной системы на количественном уровне вплоть до содержания компонента - 0,001%;
- на одной и той же колонке можно проводить бесконечное множество анализов и закономерности выхода индивидуальных веществ на одном и том же сорбенте всегда будут одни и те же;
- процесс хроматографирования осуществляется в хроматографе, т.е. автоматизирован, следовательно, легко получить воспроизводимые данные;
- подсоединенный к хроматографу компьютер, имеющий запоминающее устройство и банк хроматографических данных, обеспечивает проведение экспресс-анализа.

В аналитической практике чаще используют метод газо-жидкостной хроматографии, т.к. это связано с чрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз. Различают жидкие фазы трех типов: неполярные (насыщенные углеводороды и др.), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полигликоли, гидроксилламины и др.).

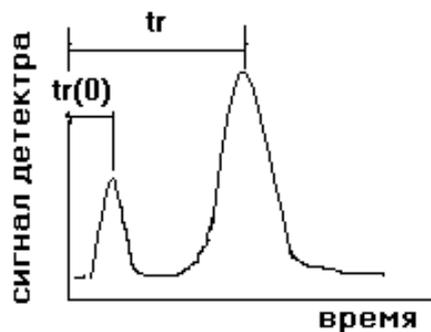


Рис. 5.3. Хроматограмма, иллюстрирующая основной параметр хроматографического разделения : - время удерживания компонента: t_r – общее время удерживания хроматографируемого вещества; $t_r(0)$ – время удерживания несорбирующегося вещества.

Зная свойства неподвижной фазы и природу разделяемых веществ, например, класс, строение, можно достаточно быстро подобрать подходящую для разделения данной смеси селективную жидкую фазу.

Результатом анализа является хроматограмма – запись последовательно выходящих хроматографических пиков, каждый из которых соответствует индивидуальному компоненту смеси (рис. 5.3-5.4). Площадь пика прямо пропорциональна концентрации компонента в смеси.

Жидкостно-адсорбционная и жидкостно-жидкостная виды хроматографии

Жидкостно-адсорбционная и жидкостно-жидкостная виды хроматографии отличаются от ГАХ и ГЖХ использованием жидкой подвижной фазы – элюента. Применяются для серийного определения органических соединений многих классов, например, анализ смесей аминокислот, белков, лекарственных препаратов (рис. 5.4.)

Жидкостной хроматограф – более сложный прибор по сравнению с газовым. Это связано с тем, что система подачи элюента включает ряд дополнительных узлов: систему дегазации, устройство для создания градиента, насосы и измерители давления. В жидкостных хроматографах часто используют автоматические коллекторы фракций.

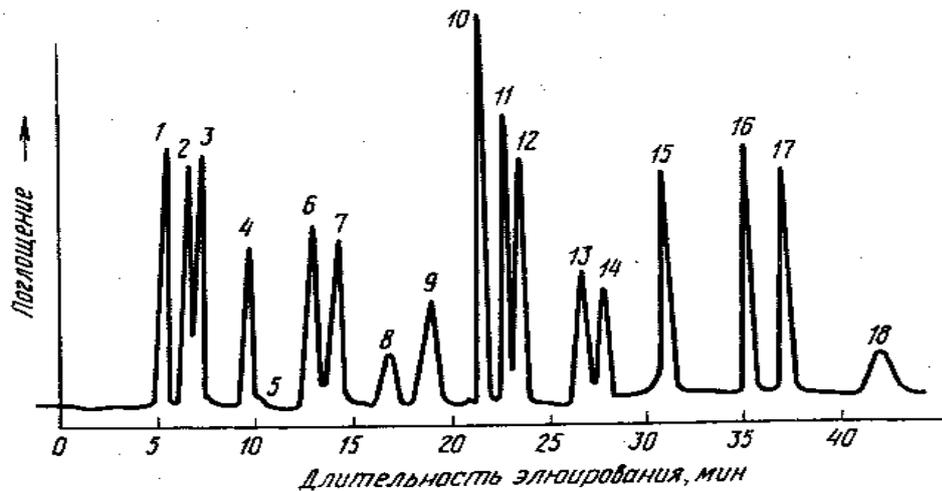


Рис. 5.4. Хроматограмма смеси аминокислот, входящих в состав продуктов гидролиза белков: 1-аспаргиновая к-та, 2-треонин, 3-серин, 4-глутаминовая к-та, 5-пролин, 6-глицин, 7-аланин, 8-цистин, 9-валин, 10-метионин, 11-изолейцин, 12-лейцин, 13-тирозин, 14-фенилаланин, 15-гистидин, 16-лизин, 17-аммиак, 18-аргинин (неподвижная фаза: дуррум – С-А4).

Вопросы для самоконтроля

1. Классификация физико-химических методов анализа. Физические и физико-химические явления, лежащие в основе деления методов.
2. Сущность хроматографического метода анализа.
3. Объясните термины: подвижная и неподвижная фаза, элюент, сорбент.
4. Тонкослойная, ионообменная и колоночная виды хроматографии.

5. Газо-жидкостная хроматография.
6. Основные узлы современного хроматографа, применяемые на практике детекторы.
7. Основные хроматографические параметры разделения.
8. Применение метода на практике: разделение многокомпонентных смесей на индивидуальные компоненты, качественный и количественный анализ веществ.

ТЕМА 6. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Физические явления, лежащие в основе масс-спектрометрии. Молекулярный ион, осколочный ион, массовое число, нормализованный масс-спектр. Направления фрагментации молекул. Разделение ионов в современном масс-спектрометре; принципиальная схема масс-спектрометра. Особенности масс-спектра, на которых основано проведение идентификации молекул. Применение метода для идентификации и установления структуры органических соединений. Хромато-масс-спектрометрия. Основные закономерности фрагментации алифатических и ароматических молекул.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении данной темы следует понять, что в основе метода масс-спектрометрии лежит ионизация атомов и молекул изучаемого вещества под воздействием, например, электронного удара и последующем разделении образующихся ионов в электрическом и магнитном полях. Изучите возможные способы ионизации молекул.

Разберите схему образования молекулярного иона и далее при последующей фрагментации образование осколочных ионов. Постарайтесь понять, почему возможны параллельные направления фрагментации молекул и с какой целью составляют общую схему фрагментации.

Далее следует понять, как происходит разделение ионов в современном масс-спектрометре, в комбинации электрического и магнитного полей; почему разделение ионов можно проводить в пространстве или во времени; как происходит регистрация ионов и запись масс-спектра. Ознакомьтесь с понятием *нормализованный масс-спектр*. Разберитесь, в каких единицах измерения записывается масс-спектр и что такое массовое число.

Обратите внимание, что масс-спектрометрический анализ сложных (многокомпонентных) веществ целесообразно проводить после их хроматографического разделения. Следует разобраться, какие особенности масс-спектра делают возможным применение масс-спектрометрии для анализа веществ; почему часто требуются данные по естественному содержанию изотопов элементов; какие виды анализа можно провести этим методом.

При изучении масс-спектрометрии необходимо ознакомление с основными закономерностями фрагментации органических соединений. Разберитесь основные пути фрагментации алифатических (цепочечных) органических молекул: гетероатомных соединений и разветвленных молекул. Далее постарайтесь изучить основные пути фрагментации ароматических (циклических) молекул.

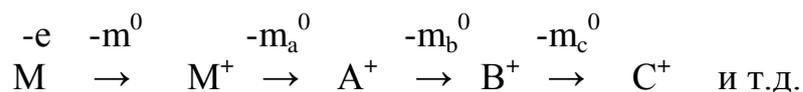
Рассмотрите примеры применения метода на практике. Запомните, что существуют таблицы наиболее представительных молекулярных и осколочных ионов с указанием соответствующих структур, которые могут быть использованы в качестве руководства при интерпретации масс-спектра. Если спектр содержится в каталоге, то сопоставление масс-спектра изучаемого соединения с каталогами поможет быстро идентифицировать соединение.

Краткий теоретический материал

Масс-спектрометрический метод анализа основан на ионизации атомов и молекул изучаемого вещества, их фрагментации и последующем разделении образовавшихся ионов в пространстве или во времени. Наиболее важное применение получила масс-спектрометрия для идентификации и установления структуры органических соединений. Молекулярный анализ сложных смесей органических соединений целесообразно проводить после их хроматографического разделения. Синтез хроматографических и масс-спектрометрических методов представлен в одном из самых современных методов – хромато-масс-спектрометрии.

Существуют различные способы ионизации атомов и молекул: электронный удар, химическая ионизация, искровой разряд, лазерное излучение. В органическом структурном анализе большинство исследований проводят с использованием ионизации электронным ударом.

При ионизации молекулы образуется *молекулярный ион* M^+ , внутренняя энергия которого может быть достаточной для распада с выбросом нейтральной частицы m^0 и образованием *осколочного иона, или фрагмента* A^+ . Если осколочный ион A^+ обладает достаточной энергией, то может происходить его дальнейший распад с образованием новых фрагментов (B^+ , C^+ и т.д.) до тех пор, пока не образуется ион, внутренней энергии которого недостаточно для дальнейшего превращения:



Такие последовательные распады называются путями или направлениями фрагментации. Молекулярный ион M^+ и любой из осколочных ионов (A^+ , B^+ , C^+ и т.д.) могут распадаться по нескольким направлениям. Объединяя различные направления распада, составляют схему фрагментации, характерную для исследуемого соединения.

Образующиеся в результате электронного удара ионы разделяют по их массам в масс-спектрометре (рис. 6.1.).



Рис. 6.1. Принципиальная схема масс-спектрометра; во всей системе поддерживается вакуум 10^{-6} мм рт.ст.

Результаты измерения относительного количества и массового числа - m/e - ионов можно представить графически: по оси абсцисс откладывают значения m/e , а по оси ординат интенсивности пиков ионов (рис. 6.2). Такой график и представляет масс-спектр, который можно записать на осциллографе, бумажной ленте или фотопластинке.

Как правило, масс-спектр представляют в нормализованной форме – в процентах от максимального (основного) пика. Кроме графического варианта используется также запись масс-спектра в виде таблицы данных.

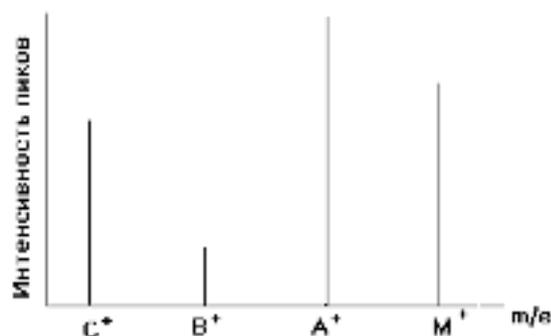


Рис. 6.2. Графическое изображение интенсивностей природы пиков ионов M^+ , A^+ , B^+ , C^+ , образующихся в ионном источнике.

Возможность использования масс-спектрометрии для определения структуры органических молекул основана на следующих *особенностях масс-спектра*:

1. В масс-спектрах большинства молекул имеются пики молекулярных ионов M^+ , массы которых равны массам исходных молекул.

2. Многие элементы имеют естественное содержание нескольких изотопов (табл. 3) и эти изотопы проявляются в масс-спектре. Характерное распределение интенсивностей пиков разных изотопных наборов атомов позволяют определить наличие наиболее узнаваемых атомов (S, Cl, Br и др.).

3. Распад молекулярного иона, часто сопровождающий ионизацию, приводит к образованию осколочных ионов, образующихся как при простом разрыве связей, так и с протеканием процессов перегруппировки атомов. Массы таких ионов соответствуют определенным структурным фрагментам молекулы.

Таким образом, по масс-спектру можно определить:

- а) молекулярную массу;
- б) элементный состав;
- в) функциональные группы и структурные фрагменты молекулы -
– а по их совокупности - структуру молекулы.

Вопросы для самоконтроля

1. Сущность масс-спектрометрии.
2. Объясните термины: ионизация молекулы, молекулярный ион, осколочный ион, фрагментация ионов, массовое число, масс-спектр.
3. Основные узлы масс-спектрометра.
4. Схема разделения ионов в современном масс-спектрометре.
5. Хромато-масс-спектрометрия.
6. Особенности масс-спектра, используемые для идентификации молекул.
7. Основные закономерности фрагментации органических молекул.

ТЕМЫ 7-8. ОПТИЧЕСКИЕ (СПЕКТРАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Классификация спектральных методов анализа. Корпускулярно-волновая природа электромагнитного излучения. Основные характеристики, вытекающие из волновой и корпускулярной природы света: длина волны, частота, волновое число, энергия фотона. Правило частот Бора. Закон Бугера-Ламберта-Бэра. Спектр вещества. Качественный и количественный анализ по спектрам соединений.

Атомные методы анализа: атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгено-флуоресцентный. Применение атомных методов для выполнения элементного анализа.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении спектральных методов анализа уясните их главную особенность: это физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с анализируемым веществом. Разберитесь, в чем состоит корпускулярно-волновой дуализм представлений об электромагнитном излучении.

Запомните, основные характеристики электромагнитного излучения, необходимые вам в дальнейшем при изучении спектральных методов: длина волны, ее частота, волновое число, энергия фотона (кванта). Следует понять, как происходят энергетические переходы системы (атома, молекулы) при поглощении (испускании) энергетического кванта; в чем заключается правило частот Бора.

Выведите основной закон оптических методов – закон Бугера-Ламберта-Бэра, разберите все составляющие его формульной записи.

Ознакомьтесь с понятиями: спектр, дискретный спектр – спектр элемента, непрерывный спектр – спектр молекулы, графическое изображение спектра в различных оптических методах. Также необходимо понять, как производится качественный и количественный анализ по спектрам соединений.

Изучение атомных методов начните с их классификации. Определите, какие физические явления лежат в основе деления; что такое спектры эмиссии и спектры абсорбции (поглощения). Обратите внимание, что спектры эмиссии и абсорбции получают в видимой и ультрафиолетовой областях шкалы электромагнитных волн, а спектры рентгеновской флуоресценции – в области рентгеновских волн. Запомните, что дискретность (прерывность) линий спектра – указывает на их принадлежность к атомным спектрам и единственно возможный вид анализа при этом – это элементный анализ.

Краткий теоретический материал

К спектральным методам анализа относят физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения (рис.7.1).

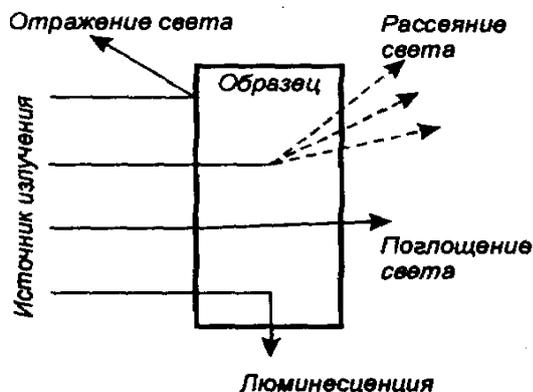


Рис. 7.1. Общая картина взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

Электромагнитное излучение может быть описано двумя способами. Первый исходит из его *волновой природы* и необходим для объяснения таких оптических явлений, как отражение и рассеяние электромагнитного излучения, а также интерференции, дифракции и преломления света. Второй способ исходит из *корпускулярной природы излучения* и объясняет процессы его поглощения и испускания атомами и молекулами.

По Максвеллу, электромагнитное излучение может быть представлено как переменное электрическое поле, связанное с магнитным полем (рис.7.2).

Перечислим некоторые характеристики, вытекающие из волновой природы света:

Длина волны λ - расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания. Для измерения длины волны используют единицу системы СИ – метр (м) или подходящие для данного диапазона кратные единицы: нанометр ($1\text{нм}=1\cdot 10^{-9}\text{м}$), микрометр ($1\text{мкм}=1\cdot 10^{-6}$).

Частота ν - число раз в секунду, когда электрическое (магнитное) поле достигает своего максимального положительного значения. Частоту измеряют в герцах ($1\text{ герц} = 1\text{ с}^{-1}$). Длина волны связана с его частотой соотношением:

$$\lambda = c / \nu ,$$

где c – скорость света в данной среде ($c = 2,99\cdot 10^8\text{ м/с}$ – для вакуума).

Волновое число - ν - число длин волн, укладывающееся в единицу длины – сантиметр; единица измерения волнового числа – см^{-1} :

$$\nu = 1 / \lambda .$$

Связь между волновой и корпускулярной природой света описывается уравнением Планка:

$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda = hc\nu ,$$

где ΔE – изменение энергии элементарной системы в результате поглощения или испускания фотона с энергией $h\nu$ (h – постоянная Планка: $h = 6.62\cdot 10^{-34}\text{ Дж}\cdot\text{с}$). В системе СИ энергию измеряют в джоулях – Дж.

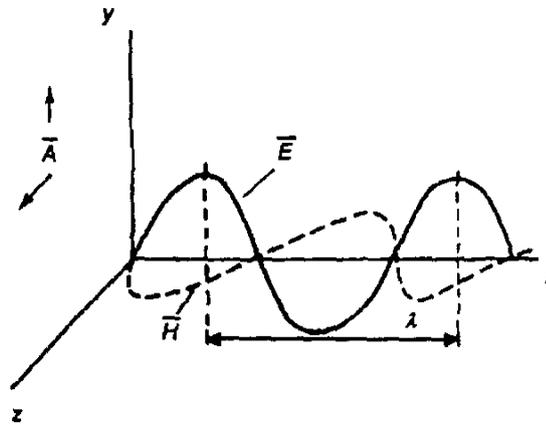


Рис. 7.2. Схематическое изображение электромагнитной волны:

A – амплитуда, E – вектор электрического поля, \vec{H} – вектор магнитного поля, x – направление распространения волны, λ -длина волны. Таким образом, все четыре величины – E , ν , λ , ν связаны между собой и могут рассматриваться для характеристики энергии квантов электромагнитного излучения.

Рассмотрим рис. 7.3. При поглощении кванта электромагнитного излучения с энергией $E = h\nu$ система с невозбужденного уровня E_1 переходит на более высокий – возбужденный - энергетический уровень E_2 :

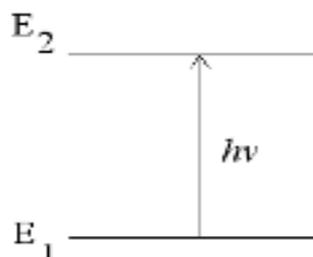


Рис. 7.3. Изменение энергии системы при поглощении фотона с энергией $h\nu$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu_{21},$$

где E_1 и E_2 - энергии комбинирующихся уровней.

Из уравнения выразим частоту:

$$\nu_{21} = (E_2 - E_1)/h \quad - \quad \text{правило частот Бора}$$

Правило частот Бора позволяет найти первую важнейшую характеристику квантового перехода – частоту ν или длину волны λ ($c = \nu\lambda$) (в ИК-спектроскопии - волновое число), которые определяют положение соответствующей линии в спектре соединения.

Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является его спектр. Спектр – (от лат. spectrum – представление) – совокупность различных значений энергии (частоты, длины волны, волнового числа), которые может принимать система. Спектр может быть непрерывным и дискретным.

Графически электромагнитный спектр можно изобразить в виде кривой, по оси абсцисс которой отложена одна из величин, характеризующих энергию квантов, а по оси ординат – интенсивность излучения или оптическую плотность.

Классификация оптических методов

Электромагнитное излучение при взаимодействии с веществом может вызывать в нем процессы разнообразной физической природы, общий характер которых зависит от энергии фотонов: изменение спина ядер и электронов, вращение молекул, колебание атомов в молекуле, электронные переходы и т.д. Следовательно, для классификации методов анализа весь диапазон энергий электромагнитных квантов целесообразно разделить на области, соответствующие тому или иному физическому процессу (см. табл. 7.1).

Спектроскопические методы также подразделяют на *атомные* и *молекулярные* (рис. 7.4). В методах атомной спектроскопии мы имеем дело с узкими линейчатыми спектрами, а в методах молекулярной спектроскопии – с широкими слабоструктурированными спектрами.

Спектры используют как для качественного (идентификация веществ), так и для количественного (определение содержания веществ) анализа.

Качественный анализ. Важнейшими характеристиками любого вещества являются положения полос в электромагнитном спектре (правило частот Бо-

ра). Они определяются только природой вещества и не зависят от его концентрации. Поэтому для идентификации следует использовать спектральную ось абсцисс. Важнейшим показателем «качества» спектра при этом является ширина линий (полос).

Таблица 7.1. – Области энергий электромагнитного излучения, соответствующие им методы анализа и процессы, лежащие в их основе

Область (метод)	Характеристика энергии квантов		Процесс
	$\lambda, м$	Другие величины	
Радиочастотная область (ЯМР, ЭПР)	10^1-10^{-1}	$\bar{\nu} : 10 \text{ МГц}-1\text{ГГц}$	Изменение спинов ядер и электронов
Микроволновая Область (микроволн. спектр-ия)	10^1-10^{-3}	$\bar{\nu} : 0,1 - 10 \text{ см}^{-1}$	Изменение вращательных состояний
Инфракрасная область (ИК-, КР-спектроскопия)	$10^{-3}-10^{-6}$	$\bar{\nu} : 10-13000 \text{ см}^{-1}$	Изменение колебательных состояний
Ультрафиолетовая и видимая область (УФ- и видим. спектроскопия)	$10^{-6}-10^{-8}$	$\lambda : 400-200 \text{ нм}$ $\lambda : 750-400 \text{ нм}$	Изменение состояний валентных электронов
Рентгеновская область (Рентгеновские методы)	$10^{-8}-10^{-10}$	$E : 0,1- 100 \text{ КэВ}$	Изменение состояний внутренних электронов
Гамма – излучение (ядерно-физические методы)	$10^{-10}-10^{-13}$	$E : 0,01- 10 \text{ МэВ}$	Ядерные реакции



Рис. 7.4. Классификация оптических методов

Количественный анализ. Для количественного анализа следует использовать интенсивность линий, т.е. спектральную часть ординат. Интенсивность (амплитуда) спектральной линии является функцией концентрации вещества, поэтому может использоваться в качестве аналитического сигнала.

Атомные методы анализа

Практической целью методов атомной спектроскопии при анализе вещества является качественное, полуколичественное или количественное определение элементного состава анализируемой пробы.

Еще 25-30 лет назад эти задачи, по существу, решались лишь одним из методов – атомно-эмиссионным. В настоящее время достаточно широкое применение получили также методы анализа по атомным спектрам поглощения и флуоресценции в оптическом диапазоне спектра, а также по эмиссионным и флуоресценции в рентгеновском диапазоне. Во всех случаях в основе этих методов лежат квантовые переходы валентных или внутренних электронов из одного энергетического состояния в другое.

Атомно-эмиссионный метод анализа. Поглощая квант света $h\nu$, атом любого вещества переходит в более высокое энергетическое состояние. Обычно это бывает переход с основного на один из более высоких, чаще всего на первый возбужденный уровень (резонансный переход). Через очень короткое время ($\sim 10^{-8}$ с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое – то более низкое возбужденное состояние. Освобождающаяся при этом энергия ΔE излучается в виде светового кванта.

Основой *качественного атомного спектрального анализа* является свойство каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. Задача качественного спектрального анализа сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Принадлежность линии данному элементу устанавливается по длине волны и интенсивности линии. Для получения надежного результата необходим контроль по нескольким линиям.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ. В отличие от спектров испускания в атомно-эмиссионном методе анализа в атомно-абсорбционном методе мы имеем дело со спектрами поглощения. Идея схожа: если на атом, находящийся в основном состоянии, действуют излучением с частотой ν , вызывающей возбуждение, то кванты $h\nu$ поглощаются атомом и атом переходит в возбужденное состояние. На спектрограмме источника сплошного спектра появятся тонкие линии, соответствующие энергии перехода.

Светопоглощение газообразными атомами (пробу при анализе атомизируют при 2000-3000⁰С) подчиняется экспоненциальному закону убывания интенсивности в зависимости от длины слоя и концентрации вещества в пробе по закону Бугера-Ламберта-Бера.

Закон Бугера-Ламберта-Бера: Если I_0 – интенсивность падающего монохроматического излучения, то I – интенсивность излучения прошедшего че-

рез анализируемое вещество - уменьшается по экспоненциальному закону (рис. 7.5.):

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c}$$

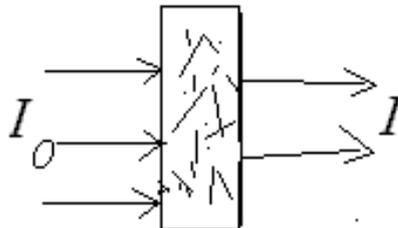


Рис. 7.5. Иллюстрация к закону Бугера-Ламберта –Бера.

Величину $I/I_0 = T$ называют пропусканием (коэффициентом пропускания) или прозрачностью раствора. Взятый с обратным знаком логарифм T называют оптической плотностью (абсорбционностью):

$$\begin{aligned} -\lg T &= -\lg I/I_0 = \lg I_0/I \\ A &= \varepsilon l c, \end{aligned}$$

где A - оптическая плотность раствора; ε – коэффициент поглощения (или молярный коэффициент экстинкции - величина постоянная для данного раствора); l – толщина светопоглощающего слоя; c – концентрация вещества.

Рентгено-флуоресцентный анализ. При действии рентгеновского излучения на атомы образца электроны *внутренних оболочек* атомов выбиваются потоком электронов и на освободившиеся вакансии переходят электроны с более высоких энергетических уровней, при этом высвобождая (излучая, флуоресцируя) энергию рентгеновских частот. При этом детекторами (регистрирующими устройствами) регистрируется атомный линейчатый спектр

Вопросы для самоконтроля

1. Явления, лежащие в основе спектральных методов анализа.
2. Классификация спектральных (оптических) методов анализа.
3. Основные характеристики электромагнитной волны, их единицы измерения в системе СИ.
4. Правило частот Бора, применение правила для качественного анализа
5. Закон Бугера-Ламберта- Бэра.
6. Атомные методы анализа: атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгено-флуоресцентный.

Методы молекулярной спектроскопии Инфракрасная (колебательная) спектроскопия

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Отличие молекулярных спектральных методов от атомных. Классификация методов молекулярной спектроскопии. Виды анализа данными методами. Полная энергия молекулы. Вращательные, колебательные и электронные спектры поглощения. Колебательная спектроскопия. Колебания гармонического осциллятора: зависимость частоты колебания от приведенной массы атомов и силы связи. Число и виды колебаний в молекуле. Характеристические полосы поглощения в колебательных спектрах молекул. Идентификация соединений по их колебательным спектрам.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Инфракрасная (ИК) спектроскопия – физический (оптический) метод анализа, в основе которого лежит избирательное поглощение молекулами электромагнитного излучения в инфракрасной области, вызывающее колебательное движение атомов в молекуле. Начните рассмотрение колебательных спектров на примере колебания атомов в двухатомной молекуле.

Проанализируйте зависимость частоты колебания ν от силовой постоянной F и приведенной массы μ . Сделайте соответствующие выводы относительно расположения в спектре полос поглощения групп атомов, содержащих легкий водород, а также фрагментов молекулы с двойными и тройными связями.

Следует научиться рассчитывать число возможных колебаний молекулы, а также ознакомиться с основными видами колебаний: симметричными и асимметричными, валентными и деформационными. Разберитесь, что каждому колебанию отвечает полоса поглощения в инфракрасном спектре, но следует запомнить, что поглощать в инфракрасной области могут только молекулы, имеющие дипольный момент.

Разберите, как производится идентификация соединений по их колебательным спектрам, что такое характеристические (групповые) частоты.

Следует иметь также в виду, что на практике часто идентификацию соединения (качественный анализ) осуществляют, сравнивая ИК-спектр анализируемого вещества со спектром известного соединения (эталоны) и что спектры практически всех известных соединений сведены в спектральные атласы. Количественный анализ проводят на основании величины абсорбционности основной полосы спектра соединения в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бэра.

Краткий теоретический материал

Инфракрасная (ИК) спектроскопия – физико-химический (оптический) метод анализа, в основе которого лежит избирательное поглощение молекулами электромагнитного излучения в инфракрасной области, вызывающее колебательное движение атомов в молекуле.

Начнем рассмотрение колебательных спектров на примере колебания атомов в двухатомной молекуле. Такое колебание можно упрощенно представить как колебание двух шариков с массами m_1 и m_2 , связанных пружиной, выполняющей роль химической связи (рис. 7.6).

Если пружину натянуть, а затем освободить, шарики начнут колебаться относительно положения равновесия r_0 , причем сила F , возвращающая шарики в положение равновесия, пропорциональна амплитуде колебаний – модель гармонического осциллятора.

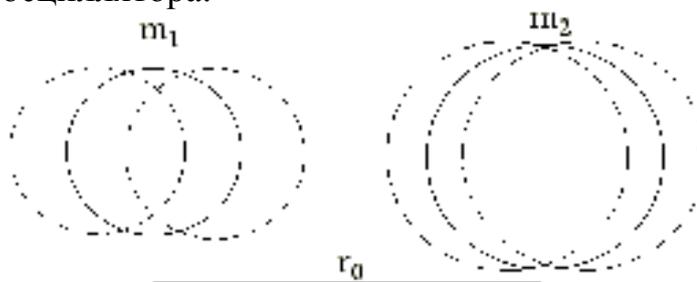


Рис.7.6. Модель колебания двухатомной молекулы.

Частота гармонических колебаний зависит от массы шариков и возвращающей силы:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{\mu}}$$

где ν - частота колебания шариков, F – силовая постоянная, μ - приведенная масса шариков:

$$\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$$

Следствия:

1. Частота колебания ν обратно пропорциональна приведенной массе, следовательно, чем меньше приведенная масса μ , тем выше частота (или волновое число - ν). В связи с этим функциональные группы, содержащие легкий атом водорода, имеют полосы поглощения при 2800 см^{-1} и выше.
1. При одном и том же значении приведенной массы частота колебания прямо пропорциональна силовой постоянной F , т.е. чем больше сила связи между атомами, тем выше частота колебания. Рассмотрим следствие на примере связи между атомами углерода:

$C - C$ *Одинарная связь*

Поглощение при $900-1300 \text{ см}^{-1}$

$C = C$	Двойная связь	\neq	$1500-1800 \text{ см}^{-1}$
$C \equiv C$	Тройная связь	\neq	$2100-2400 \text{ см}^{-1}$

Важно отметить, что поглощать ИК-излучение могут только молекулы, обладающие дипольным моментом. Полносимметричные молекулы (Cl_2 , H_2 , N_2 и др.), обладающие нулевым дипольным моментом, не поглощают инфракрасное излучение. Полоса поглощения в спектре соединения тем интенсивней, чем больше его дипольный момент.

Число возможных колебаний в молекуле может быть рассчитано по формулам:

$$N = 3n - 5 \quad \text{- для линейных молекул}$$

и

$$N = 3n - 6 \quad \text{- для нелинейных молекул.}$$

Так для молекулы воды (H_2O – молекула нелинейна, 3 атома) число возможных колебаний равно: $3 \cdot 3 - 6 = 3$

Рассмотрим виды колебаний на примере колебаний в молекуле воды (рис. 7.7.):

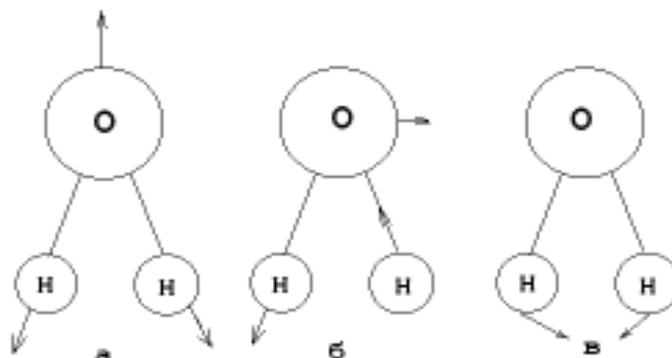


Рис. 7.7. Колебания в молекуле воды: а) валентные симметричные (ν_s); б) валентные несимметричные (ν_{as}); в) деформационные (δ).

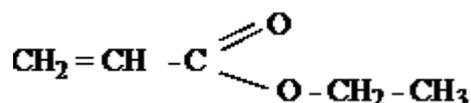
Колебания принято подразделять на 1) **валентные симметричные** – (ν_s) – колебания по линии связи (оба атома водорода относительно атома кислорода перемещаются сначала в направлении растяжения связи, затем в направлении сжатия) (рис.2.13, а); 2) **валентные несимметричные** – (ν_{as}) – первая связь растягивается, вторая – сжимается (рис.2.13, б); 3) **деформационные симметричные и несимметричные** (δ) – колебания, направленные перпендикулярно линии связи; при этом происходит изменение валентного угла (рис. 2.13, в).

Качественный анализ (идентификация) соединений по ИК – спектрам. По ИК-спектрам поглощения можно установить природу индивидуального соединения, проверить чистоту вещества, т.е. определить наличие или отсутствие определенных примесей, установить структуру соединения. Качественный анализ основан на том, что каждое индивидуальное соединение имеет свои полосы поглощения в спектре. Экспериментальные исследования ИК-спектров большого числа веществ позволили сделать вывод о том, что некоторые функциональные группы в сложных молекулах имеют харак-

терные полосы поглощения большой интенсивности. Эти полосы называются *характеристическими или групповыми*.

Идентификацию соединения осуществляют, сравнивая ИК-спектр анализируемого вещества со спектром известного соединения (эталона); спектры практически всех известных соединений сведены в спектральные атласы.

Пример: Структурно-групповой анализ по ИК- спектру молекулы этилового эфира акриловой кислоты приведен на рис. 7.8:



Полосу поглощения (п.п.) – 2985 см^{-1} относят к валентным колебаниям С-Н групп ($\nu_{\text{C-H}}$), а п.п.– 1408 см^{-1} относят к деформационным колебаниям этих же групп ($\delta_{\text{C-H}}$). П.п.– 1725 см^{-1} – колебания карбонильной группы ($\nu_{\text{C=O}}$); П.п.– $1295, 1250, 1190 \text{ см}^{-1}$ - колебания эфирной группы ($\nu_{\text{C-O}}$); п.п.– 1639 см^{-1} – и 990 см^{-1} - валентные и деформационные колебания атомов углерода по двойной связи С=C ($\nu_{\text{C=C}}, \delta_{\text{C=C}}$); п.п.– 810 см^{-1} относится к деформационному колебанию - $\delta_{\text{C-C}}$.

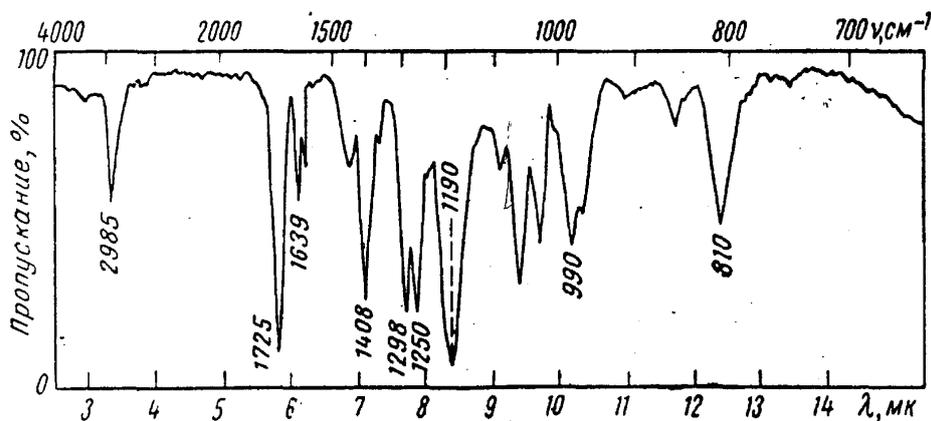


Рис. 7.8. ИК – спектр этилового эфира акриловой кислоты.

Количественный анализ. В основе количественного анализа по молекулярным спектрам поглощения лежит применение закона Бугера-Ламберта-Бера (закон БЛБ). По наиболее характерной полосе поглощения определяют ее абсорбционность по формуле:

$$A = \ln I_0/I$$

В соответствии с законом БЛБ по данной полосе поглощения находят молярный коэффициент - ϵ . Измерив абсорбционность - A , зная ϵ и l – толщину кюветы - легко рассчитать концентрацию (содержание) анализируемого соединения.

Вопросы для самоконтроля

1. Спектральные молекулярные методы анализа. Возможности, виды анализа, осуществляемые данными методами на практике.
2. Непрерывный характер молекулярных спектров поглощения.
3. Полная энергия молекулы и ее составляющие: энергия вращения, энергия колебания атомов, энергия электронов. Количественные соотношения между этими видами энергии.
4. Колебательные (инфракрасные) спектры молекул.
5. Виды колебаний и расчет возможного числа колебаний.
6. Качественный и количественный анализ по колебательным спектрам.

УФ- и видимая спектроскопия Электронные спектры поглощения

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Сущность метода УФ- и видимой спектроскопии. Основные типы электронов в молекуле. Основные энергетические уровни молекулы. Размещение электронов на энергетических уровнях. Типы электронных переходов. Электронные спектры поглощения, вращательно-колебательно-электронная структура полос поглощения. Хромофоры и ауксохромы. d-d- переходы в молекулах комплексных соединений. Идентификация соединений по электронным спектрам поглощения.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении данной темы следует понять, что УФ- и видимая спектроскопия - оптический метод анализа, в основе которого лежит избирательное поглощение молекулами электромагнитного излучения в ультрафиолетовой и видимой областях, сопровождающееся электронными переходами и соответственно изменением энергии электронов в молекуле.

Начните изучение метода с рассмотрения основных типов электронов в молекуле. Далее переходите к изучению порядка расположения энергетических уровней в молекуле и размещения электронов на этих уровнях. Отсюда легко проследить, какие типы электронных переходов возможны в молекуле. Разберите классификацию электронных переходов и проявление этих переходов в различных областях УФ-области (дальняя УФ, ближняя УФ, видимая область) в виде полос поглощения.

Разберитесь, почему для получения электронных спектров соединений и для их последующей идентификации представляет интерес возбуждение валентных и неподеленных электронов, а также, почему важным является наличие кратных связей в молекуле.

Ознакомьтесь с новыми терминами: хромофоры и ауксохромы. Приведите примеры хромофорных и ауксохромных групп в конкретных молекулах.

Следует понять, что окраска органических и неорганических молекул обусловлена поглощением молекулами излучения в видимой области. Для органических молекул окраска связана чаще всего с наличием хромофорных групп, а для неорганических - с комплексообразованием. Разберитесь, что в видимой части спектра появляются полосы поглощения только у таких комплексных соединений, в молекулах которых ион-комплексообразователь имеет незавершенную d-оболочку.

В заключение следует указать, что для УФ-спектроскопии также как и для ИК-спектроскопии справедливы законы светопоглощения и по УФ-спектрам можно проводить количественные определения веществ, имеющих характеристические полосы поглощения.

Краткий теоретический материал

УФ- и видимая спектроскопия – оптический метод анализа, в основе которых лежит избирательное поглощение молекулами электромагнитного излучения в ультрафиолетовой и видимой областях, сопровождающееся электронными переходами и соответственно изменением энергии электронов в молекуле.

Рассмотрим *три основных типа электронов в молекуле*:

1. Электроны внутренних оболочек атомов, которые практически принадлежат отдельным атомам и не принимают участия в образовании химических связей. Их называют “атомными электронами”.
2. Электроны внешних оболочек, принимающие участие в образовании σ - и π -связей. Их называют “молекулярными” или “валентными”.
3. Электроны внешних оболочек атомов, не принимающие участия в образовании связи – неподеленные пары.

Например, в молекуле аммиака NH_3 имеются электроны всех трех типов. Семь электронов азота ($1s^2 2s^2 2p^3$) располагаются следующим образом: $1s^2$ – атомные электроны, находятся на внутренних орбиталях атома азота и в образовании связи не участвуют; $2p^3$ – молекулярные электроны – с тремя атомами водорода образуют три σ -связи; $2s^2$ – неподеленные электроны, находятся во внешней оболочке, но в образовании связи практически не участвуют.

Для большинства молекул порядок расположения электронных уровней относительно друг друга показан на рис. 7.9.

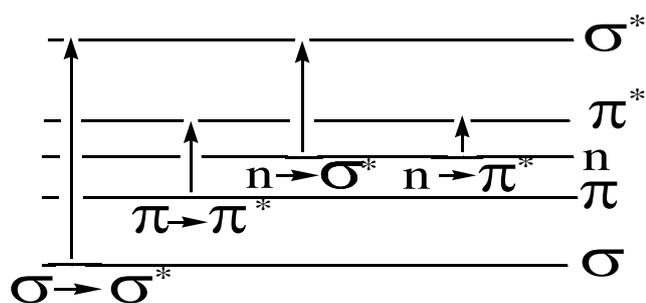


Рис. 7.9. Расположение электронных энергетических уровней в молекуле и переходы между ними (звездочками отмечены возбужденные уровни)

Для получения молекулярных электронных спектров представляет интерес возбуждение валентных и неподеленных электронов. Энергия возбуждения валентных электронов зависит от типа связи, которую они образуют. Наиболее прочной является σ -связь, поэтому для возбуждения σ -электронов требуется большая энергия. π -связь – менее прочная, и для возбуждения π -электронов нужна меньшая энергия; возбуждение неподеленных электронов (n -электронов) требует еще меньшей энергии (рис. 7.9).

Классификация электронных переходов. Рассмотрим заполнение электронами энергетических уровней и возможные электронные переходы на примере молекулы азота – $N \equiv N$. Электронная формула каждого атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$. Из $2p^3$ – трех внешних электронов по одному идет на образование σ – связи и оставшиеся два электрона идут на образование π -связей. $2s^2$ – неподеленные n -электроны ($1s^2$ -электроны – не участвуют в образовании связи). Заполнение электронами молекулярных энергетических уровней будет следующее (для двух атомов 10 валентных и неподеленных электронов) (рис. 7.10.):

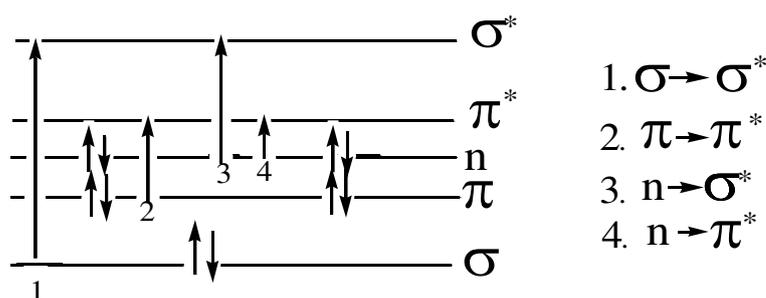


Рис. 7.10. Заполнение электронами молекулярных энергетических уровней в молекуле азота и типы возможных электронных переходов

Если молекуле сообщить энергию, равную разности ее электронных уровней, то один из электронов перейдет с невозбужденного на возбужденный уровень. В молекулах конкретных соединений могут совершаться переходы в зависимости от строения молекулы, от имеющихся в молекуле типов химической связи.

Так, при возбуждении молекулы азота (а это происходит при поглощении молекулой квантов УФ- и видимого электромагнитного излучения) воз-

можны 4 типа переходов (рис.2.16.). Следует отметить, что переходы $\sigma \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \sigma^*$ запрещены.

Каждому электронному состоянию молекулы отвечает большое число различных колебательных и вращательных состояний. Переход молекул соединения с одного энергетического уровня на другой сопровождается поглощением большого числа фотонов, энергия которых отличается на величину колебательных или вращательных переходов. В результате электронного перехода получается электронно-колебательно-вращательная широкая полоса поглощения, состоящая из множества близкорасположенных линий.

Положение полос поглощения в спектре определяется многими факторами, основными из которых являются тип электронного перехода и общее строение молекул. В зависимости от типа электронного перехода, в соответствии с разностью энергий электронных уровней полосы поглощения могут лежать в ближнем, дальнем, вакуумном ультрафиолете и видимой области спектра (рис. 7.11).

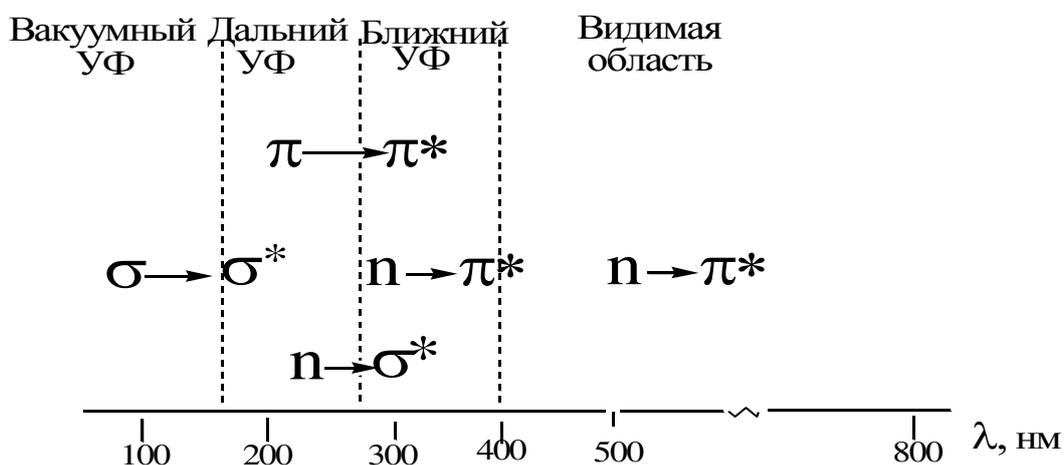


Рис. 7.11. Спектральные области и соответствующие им типы электронных переходов

Переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$ требует самой большой энергии и может быть возбужден квантами дальнего и вакуумного УФ. Практическое получение спектров в этой области сопряжено с техническими трудностями, поэтому анализ соединений, в которых нет кратных π -связей затруднен и требует дефицитной аппаратуры.

В аналитической практике электронные спектры используются при исследовании органических соединений, содержащих системы сопряженных кратных связей ($\pi \rightarrow \pi^*$ - переходы), несопряженных соединений с гетероатомами (N, S, Cl, F, O), имеющих полосы перехода $n \rightarrow \pi^*$. В сложных многоатомных молекулах могут содержаться как кратные связи, так и группы атомов с неподеленными электронными парами. В связи с этим, электронные спектры поглощения сложных молекул могут содержать достаточно большое число полос поглощения в удобных для измерения ближней и видимой областях спектра.

Группа атомов, которая сообщает молекуле способность поглощать ближний ультрафиолет или видимую часть спектра, называется *хромофорной группой или хромофором*. К наиболее распространенным хромофорам относятся: $C=O$, $N=O$, $S=O$, $N=N$, бензол и др.

Электронные спектры представляют в координатах $\lg \varepsilon \sim f(\lambda)$.

Электронные спектры поглощения комплексных соединений

Известно, что многие органические и неорганические соединения окрашены. Происхождение окраски *органических соединений* может быть связано с тем, что в молекуле имеется большая цепочка сопряженных кратных связей, благодаря чему полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода смещена в видимую часть спектра. Окраска органических соединений может быть также связана с наличием в молекулах сопряженных хромофоров с неподеленными электронами и наличием аукохромов.

Окраска *неорганических соединений* в большинстве случаев связана с комплексообразованием. Чаще всего комплексообразователями служат ионы d-элементов, имеющих большую склонность к комплексообразованию. Например, в водных растворах ионы Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и другие образуют гидроксокомплексы типа $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{3+}$ и т.д. Они могут образовывать также комплексы и с отрицательно заряженными ионами, например, $[PtCl_6]^{2-}$, и с полярными органическими и неорганическими молекулами - $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

В видимой части спектра появляются полосы поглощения только у таких комплексных соединений, в молекулах которых ион-комплексообразователь имеет незавершенную d-оболочку. Это объясняется тем, что в свободном ионе энергия всех d-электронов одинаковая, и они расположены на одном сложном уровне. В комплексе d-электроны комплексообразователя находятся в электрическом поле, создаваемом лигандами. В результате такого взаимодействия сложный d-уровень расщепляется на два подуровня (рис. 7.12.).

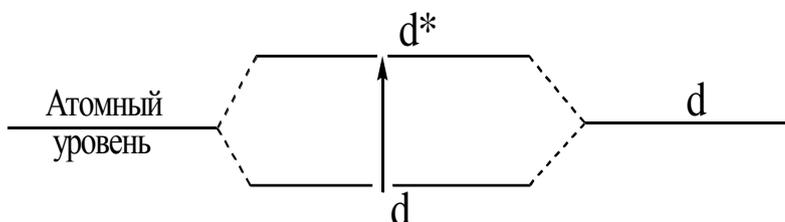


Рис. 7.12. Схема $d \rightarrow d^*$ перехода в молекулах комплексных соединений.

Если у иона-комплексообразователя d-оболочка незавершена, верхний его уровень оказывается незаполненным. При поглощении кванта энергии, электрон с более низкого d-уровня переходит на более высокий - d^* . При

этом в спектре появляется полоса, которую принято называть полосой поля лигандов – или полосой $d \rightarrow d^*$ перехода. В большинстве случаев $d \rightarrow d^*$ переход требует энергии, соответствующей квантам видимого излучения. Это и определяет окраску многих комплексных соединений (см. табл. 3)

Если у иона-комплексообразователя d -оболочки заполнены, то свободного места на d^* -уровнях нет и $d \rightarrow d^*$ -переход осуществиться не может. Например, ион меди Cu^{1+} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^{10}}$) окрашенных комплексов не имеет.

В заключение следует указать, что для УФ-спектроскопии также как и для ИК-спектроскопии справедливы законы светопоглощения и по УФ-спектрам можно проводить количественные определения тех или иных веществ, имеющих характеристические полосы поглощения.

Таблица 7.2.– Свойства некоторых $d \rightarrow d^*$ переходов

<i>Ион-комплексообразователь</i>	<i>Конфигурация d-оболочки</i>	<i>Цвет гидроксо-комплекса</i>	<i>Максимум полосы поглощения, нм</i>
Ti^{3+}	$3d^1$	пурпурный	492
V^{3+}	$3d^2$	зеленый	581
Cr^{3+}	$3d^3$	голубой	588,416
Cr^{2+}	$3d^4$	бледно-голубой	709
Co^{2+}	$3d^7$	розовый	1200,500
Ni^{2+}	$3d^8$	зеленый	1149,689
Cu^{2+}	$3d^9$	голубой	833

Вопросы для самоконтроля

1. Сущность УФ-и видимой спектроскопии.
2. Типы электронов и типы химических связей в молекуле.
3. Расположение молекулярных энергетических уровней.
4. Типы электронных переходов и их проявление в электронных спектрах.
5. Электронно-колебательно-вращательная структура электронных спектров поглощения.
6. Хромофоры и ауксохромы в органических молекулах.
7. Качественный и количественный анализ по электронным спектрам.

ТЕМА 9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Явления, лежащие в основе электрохимических методов анализа. Электродный потенциал системы. Уравнение Нернста. Классификация электрохимических методов анализа. Сущность потенциометрического метода (ионометрия и рН-метрия); практическое применение. Сущность кулонометрии. Закон Фарадея. Вольтамперометрические методы анализа. Сущность и применение полярографического метода анализа.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении данной темы следует вспомнить из раздела общей химии понятия: электролиты, электролитическая диссоциация, окислители, восстановители, окислительно-восстановительные процессы, гальванический элемент, электродный потенциал системы, направление протекания окислительно-восстановительных реакций, ЭДС реакции. Следует разобраться в составляющих уравнения Нернста, определяющего влияние различных факторов на значение электродного потенциала системы.

Следует понять, какие реакции протекают на электродах; что собой представляют катодные и анодные процессы. Разберите сущность методов прямой потенциометрии и потенциометрического титрования. Изучите работу стандартного водородного электрода, определение его равновесного потенциала и возможность измерения рН среды растворов. Разберитесь с понятием стандартный электродный потенциал полуреакции. В качестве примера возьмите любую окислительно-восстановительную реакцию и, пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов полуреакций (Приложение 3), определите ЭДС системы и направление протекания такой реакции. Дайте определение метода ионометрии; объясните отличие этого метода от рН-метрии. Поясните преимущества потенциометрического титрования по сравнению с классическим титрованием (с помощью бюретки).

Сущность метода кулонометрии начните с изучения процессов электролиза и закона Фарадея. На примерах рассчитайте массу окисленного или восстановленного электроактивного вещества, находящегося в растворе, если известно количество пропущенного через раствор электричества. Разберите, в чем отличие кулонометрического титрования от потенциометрического титрования.

Из вольтамперометрических методов большее внимание стоит уделить полярографии. Рассмотрите электрохимическую пару: ртутный капельный электрод, имеющий большую поверхность и каломельный электрод, подсоединенные клеммами к прибору-полярографу. Попробуйте понять, в результате каких процессов после подачи полярографом напряжения в раствор на

датчиках появляется кривая - полярографическая волна. Изучите составляющие уравнения Ильковича.

Краткий теоретический материал

Электроаналитическая химия включает методы анализа, основанные на явлениях, которые происходят на электродах, находящихся в контакте с испытуемыми растворами, а также в межэлектродном пространстве.

Все методы можно разделить на две группы:

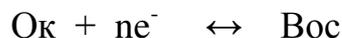
1. Методы, основанные на протекании электродной реакции (потенциометрия, кулонометрия, вольтамперометрия)
2. Методы, не связанные с протеканием электродной реакции (кондуктометрия, диэлектрометрия).

Чаще всего классификационным признаком является измеряемый электрический или электрохимический параметр – электродный потенциал системы или ток, который в свою очередь зависит от активности (концентрации) электропревращаемых веществ или других специфических свойств (количества электричества, затрачиваемого на электрохимическую реакцию и др.). Эти зависимости используют для качественной идентификации и количественного определения веществ.

Потенциометрия

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между его величиной и концентрацией, точнее активностью потенциалопределяющего компонента в растворе.

Возникновение электродного потенциала связано с электрохимическим процессом, происходящим на границе раздела металл/раствор. При погружении, например, индифферентного электрода из благородного металла (платины) в раствор, содержащий окислительно-восстановительную систему (редокс-пару) устанавливается динамическое равновесие, которое может быть выражено следующим уравнением:



А электрод приобретает так называемый равновесный потенциал - E.

Математическое выражение зависимости электродного потенциала от активности компонентов рассматриваемой редокс-системы дается уравнением Нернста:

$$E = E_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}},$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал данной пары, В;
 E_0 - стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В (прил. 3);
 R – универсальная газовая постоянная (равная 8,313 Дж/моль·град);
 T – абсолютная температура, °К;

n – число электронов, приобретаемых окислительной формой или теряемых восстановительной формой;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/г-экв.;

$a_{\text{ок}}$ – активность (концентрация) окисленной формы электролита;

$a_{\text{вос}}$ – концентрация восстановленной формы электролита.

В связи с тем, что потенциал одного электрода измерить невозможно, составляют гальванический элемент (электролитическую ячейку) из двух полуэлементов с электродами и измеряют разность потенциалов между ними. При этом потенциал одного электрода – электрода сравнения – постоянен и заранее известен. Для составления гальванического элемента в качестве основного электрода сравнения используют стандартный водородный электрод. Потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным нулю (0,00 в).

Измерив разность потенциалов большого числа электродов (полуэлементов) относительно стандартного водородного электрода, можно определить потенциалы различных полуэлементов относительно друг друга (прил.3). Так как водородный электрод малоприменим в обычных условиях анализа, в практике часто используют другие электроды сравнения, например, каломельный электрод или хлорсеребряный электрод, потенциалы которых также хорошо известны. Э.д.с - $E = E_1^0 - E_2^0$ - возникающую между индикаторным (платиновым) и стандартным электродом измеряют прибором - потенциометром.

Методы потенциометрии делят на **прямую потенциометрию** и **потенциометрическое титрование**.

Метод прямой потенциометрии основан на точном измерении величины электродного потенциала и нахождении по уравнению Нернста активности потенциалопределяющего иона в растворе. Долгое время прямая потенциометрия находила ограниченное применение в аналитической химии, а именно только для определения рН растворов. По уравнению Нернста:

$$E = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059/2 \lg [\text{H}^+]/[\text{H}_2] ; [\text{H}_2] = 1 \text{ и вспомнив } \text{pH} = - \lg [\text{H}^+]$$

$$\text{Получим: } E = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - k \text{ pH.}$$

Измерение рН растворов водородным электродом затруднено, а в некоторых случаях и недоступно, поэтому широко используют другие электроды, функционирующие как водородный электрод. Особое место в измерении рН растворов занимает стеклянный электрод, широко используемый в настоящее время благодаря ряду его преимуществ (большая селективность, неподверженность отравлению, отсутствие влияния сильных окислителей или восстановителей и пр.). Механизм возникновения потенциала на поверхности стеклянного электрода не является электрохимическим, он в принципе относится к явлениям, происходящим в мембранах ионселективных электродов (см. ниже).

Потенциометры для определения активности (концентрации) только H^+ ионов называются рН-метрами; существуют также ионометры (в наборе идут ионселективные электроды I, II, III рода).

Ионометрия – современное прогрессивное направление потенциометрии, основными задачами которого являются разработка, изучение и применение в анализе разнообразных электродов, селективных к различным катионам и анионам. Метод основан на применении ионселективных мембранных электродов, функционирующих по механизму передачи электронов, т.е. обладающих ионной проводимостью. Поскольку мембрана проницаема для одного или нескольких видов ионов, то это свойство обеспечивает достаточно высокую селективность электрода. Различают электроды с жидкими мембранами (мембранами являются растворы электродноактивного вещества: хелаты, ионообменники, биологически активные вещества, пленочные вещества) и электроды с твердыми мембранами (чаще всего мембранами являются моно- и поликристаллы из специальных стекол).

Мембранный потенциал (фиксируемый потенциометром) возникает в результате установления равновесия ионообменного процесса между раствором и мембраной. Если в обмене участвует один вид ионов, то потенциал на границе раздела мембрана/раствор является функцией составов раствора и мембраны и выражается в соответствии с уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i / a_i ,$$

где Z_i – заряд иона, участвующего в обмене;

a_i и a_i - активность этого иона в растворе и мембране соответственно.

Потенциометрическое титрование. При потенциометрическом титровании происходит регистрация изменения равновесного потенциала электрода в процессе химической реакции между потенциалоопределяющим компонентом в растворе и специально введенным реагентом в качестве титранта. Потенциометрический метод анализа по своим возможностям значительно превосходит классический титриметрический метод анализа, т.к. субъективные оценки определения точки эквивалентности (т.э.) заменены объективными показателями чувствительных приборов. Кроме этого метод позволяет определять меньшие количества определяемых веществ и титровать мутные или окрашенные растворы, когда затруднено или вовсе исключено использование цветных индикаторов.

Индикатором служит соответствующая электрохимическая реакция, позволяющая проследить за изменением концентрации титруемого вещества и называемая поэтому индикаторной. Электрод, на котором происходит индикаторный процесс, и потенциал которого является функцией концентрации определяемого вещества, называют индикаторным. Для осуществления потенциометрического титрования необходима замена одной индикаторной реакции, протекающей до т.э., другой – после достижения т.э., и эта замена должна обеспечить достаточно резкое изменение (скачок) потенциала (отклонение стрелки на шкале) в области конечной точки титрования.

Кулонометрический метод анализа

Кулонометрия основана на измерении количества электричества, затрачиваемого на электрохимическое превращение вещества. Согласно закону Фарадея, масса P (г) вещества электрохимически окисленного или восстановленного равна:

$$P = QM/nF,$$

где M – молекулярная, ионная или атомная масса вещества;

Q – количество электричества (Кл), равное произведению величины тока электролиза (I , А) и времени электролиза (t , с);

n – число электронов, участвующих в реакции;

F – постоянная Фарадея = 96500 Кл/г-экв.

Также различают прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В первом случае определяемое вещество (при условии, что оно электроактивно) непосредственно подвергается на электроде электрохимическому превращению. Определив количество электричества, расходуемое на это превращение, находят массу определяемого вещества.

Во втором случае независимо от того, участвует ли определяемое вещество в электрохимической реакции или нет, из специально введенного электроактивного вещества (вспомогательный реагент) электролитически получают кулонометрический титрант (промежуточный реагент), способный количественно вступать в химическую реакцию с определяемым веществом. Зная количество электричества, израсходованное в процессе электролиза, можно рассчитать массу определяемого компонента.

Вольтамперометрические методы анализа. Полярография

Из вольтамперометрических методов наиболее популярными являются полярография и амперометрия. Данные методы основаны на измерении силы тока, протекающего при электролизе, в зависимости от наложенного напряжения и изучения вольтамперных кривых, которые получаются при электролизе электровосстанавливающегося или электроокисляющегося вещества в особых, специфичных для данных методов условиях.

Для проведения полярографического анализа составляют цепь из двух электродов: ртутного капельного электрода и электрода сравнения, который должен иметь большую поверхность - им может быть насыщенный каломельный электрод. Электроды присоединены клеммами к полярографу. Полярограф позволяет накладывать на электроды ячейки напряжение, меняющееся во времени по линейным или другим законам, и регистрировать ток электролиза. Затем строят вольтамперометрическую кривую ($I - f(V)$). Разность потенциалов между электродами $\Delta E = E_a - E_k$ равна величине E , приложенной от внешнего источника напряжения.

Рассмотрим принцип метода для случая, когда в растворе находятся ионы металлов, которые электролитически восстанавливаются на ртутном

катоде; раствор содержит также какой-либо сильный электролит – KNO_3 , NH_4Cl или другую соль щелочного металла. В данный раствор и опускают два электрода, на которые подают напряжение, наблюдая за изменением силы тока в зависимости от приложенного напряжения. Эта зависимость имеет неравномерный характер и выражается кривой с перегибами – полярографическими волнами.

Напряжение, при котором возникают эти волны, зависит от состава электролита и характерно для того или иного иона металла. Высота волн зависит от концентрации иона. Таким образом, по кривой зависимости силы тока от напряжения в данных условиях можно судить о составе и концентрации электролита, т.е. провести качественный и количественный анализ.

Напряжение - а, при котором начинается электролиз, зависит от природы и концентрации восстанавливаемых в растворе ионов M^{n+} . $E_{1/2}$ – потенциал полуволны, есть величина постоянная (табличное значение), характеризующая природу металла. Для качественного анализа достаточно найти потенциал полуволны и по специальным справочным таблицам определить природу металла, а также ближайшее окружение восстанавливаемого металла (для гидратированных ионов и комплексных ионах данного металла $E_{1/2}$ различаются). Для количественного анализа необходимо вычислить высоту полярографической волны - т.е. величину предельного тока (диффузионного тока) – I_d . Связь диффузионного тока I_d с концентрацией иона C_M передается *уравнением Ильковича*. При постоянных условиях полярографирования уравнение принимает вид:

$$I_d = k C_M,$$

где I_d – величина диффузионного тока;

C_M – концентрация анализируемого иона;

k – константа, зависящая от природы иона и условий полярографирования.

Вопросы для самоконтроля

1. Классификация электрохимических методов анализа.
2. Сущность потенциометрии и потенциометрического титрования.
3. Сущность кулонометрии. Закон Фарадея.
4. Сущность полярографии. Уравнение Ильковича.
5. Аналитическое применение электрохимических методов анализа.

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ О ПОРЯДКЕ ВЫПОЛНЕНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

При изучении курса аналитической химии и физико-химических методов анализа студенты заочного факультета специальности технология общественного питания выполняют контрольную работу, состоящую из 8 задач. В некоторых учебных планах предусмотрено выполнение двух контрольных работ. В этом случае в качестве второй контрольной работы студент пишет реферат. Темы реферативных работ приведены на стр. 90.

Для определения номеров задач контрольной работы необходимо пользоваться таблицей:

Начальные буквы фамилии, имени, отчества студента		Первые три буквы фамилии			Первые три буквы имени			Первые две буквы отчества	
		1	2	3	4	5	6	7	8
А	Р	1	16	31	46	61	76	91	106
Б	С	2	17	32	47	62	77	92	107
В	Т	3	18	33	48	63	78	93	108
Г	У	4	19	34	49	64	79	94	109
Д	Ф	5	20	35	50	65	80	95	110
Е	Х	6	21	36	51	66	81	96	111
Ж	Ц	7	22	37	52	67	82	97	112
З	Ч	8	23	38	53	68	83	98	113
И	Ш	9	24	39	54	69	84	99	114
К	Щ	10	25	40	55	70	85	100	115
Л	Ы	11	26	41	56	71	86	101	116
М	Ь	12	27	42	57	72	87	102	117
Н	Э	13	28	43	58	73	88	103	118
О	Ю	14	29	44	59	74	89	104	119
П	Я	15	30	45	60	75	90	105	120

Номера первых трех задач контрольной работы определяются тремя первыми буквами фамилии студента, номера трех следующих задач – тремя первыми буквами имени и последующих двух задач – двумя первыми буквами отчества, например:

ИВАНОВА ИРИНА ЛЬВОВНА

решает задачи № 9, 18, 31, 54, 61, 84, 101, 117.

Контрольная работа должна быть выполнена в срок, предусмотренный учебным графиком, и сдана на проверку.

Оформляется контрольная работа в отдельной тетради. Номера вопросов должны соответствовать заданию. Содержание вопроса излагается полностью перед ответом. Задания могут быть как теоретическими, так и связанными с решением задач. Все расчеты, проводимые при решении задач, должны сопровождаться краткими пояснениями. В тетради на каждой странице

необходимо оставить поля для замечаний преподавателя. В конце работы приводится список использованной литературы, в котором указаны фамилии авторов, название, место и год издания.

Контрольная работа подписывается студентом с указанием даты ее выполнения. На первой странице необходимо проставить номера выполненных задач соответствующего варианта. На обложке тетради указывается факультет, курс, фамилия, имя, отчество, домашний адрес, название дисциплины, по которой выполнена контрольная работа.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

1. Что изучает аналитическая химия и каковы цели и задачи качественного и количественного анализа?
2. Методы, используемые в анализе: химические, физико-химические, физические. Дать им характеристику.
3. Что является основой классификации катионов по кислотно-щелочному методу?
4. Что такое дробный и систематический анализ? Привести примеры.
5. Что представляют собой специфические и групповые реагенты? Привести примеры.
6. Аналитическая классификация анионов (кислотно-щелочной метод).
7. Что такое чувствительность, избирательность и специфичность реакций? Примеры.
8. Задачи количественного анализа.
9. Принцип весового (гравиметрического) анализа.
10. Осаждение. Условия осаждения.
11. Условия осаждения кристаллических осадков.
12. Условия осаждения аморфных осадков.
13. Что такое осаждаемая форма? Весовая форма? Какие требования предъявляются к ним?
14. Какое значение имеет явление соосаждения?
15. Каким требованиям должны удовлетворять осадки в гравиметрическом анализе?
16. Выбор осадителя в гравиметрическом анализе. Чем следует осаждать ионы Ca^{2+} - раствором $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$?
17. Сколько миллилитров 0,5 н раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ потребуется для осаждения иона Ca^{2+} из раствора, полученного при растворении 0,7 г CaCO_3 ?
18. Вычислите процентное содержание гигроскопической воды в хлориде натрия по следующим данным: масса бюкса 6,1282 г, масса бюкса с навеской соли – 6,7698 г, масса бюкса с навеской после высушивания – 6,7506 г.

19. Сколько миллилитров 0,1 н раствора соляной кислоты потребуется для осаждения серебра из навески AgNO_3 в 0,6 г? Учтите избыток осадителя.
20. Сколько воды потребуется для растворения при комнатной температуре 1 г BaCO_3 ? Произведение растворимости карбоната бария равно $1,9 \cdot 10^{-9}$.
21. Произведение растворимости SrSO_4 равно $3,6 \cdot 10^{-7}$. Образуется ли осадок этой соли, если смешать равные объемы 0,002 н растворов SrCl_2 и K_2SO_4 ?
22. Произведение растворимости PbCl_2 равно $2,3 \cdot 10^{-4}$. Образуется ли осадок хлорида свинца, если к 0,1 н раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавить равный объем 0,4 н раствора поваренной соли NaCl ?
23. В 500 мл воды при 18°C растворяется 0,0165 г Ag_2CrO_4 . Чему равно произведение растворимостей этой соли?
24. Для растворения 1 г PbI_2 при 18°C требуется 1470 мл воды. Чему равно произведение растворимости этой соли?
25. Произведение растворимости сульфата серебра Ag_2SO_4 равно $7 \cdot 10^{-5}$. Найдите растворимость соли и выразите ее в моль/л и г/л.
26. Вычислите потерю массы 200 мг осадка CaC_2O_4 при промывании его 250 мл воды.
27. Сколько процентов Na_2CO_3 содержит образец загрязненной соды, если на нейтрализацию ее навески 0,2648 г израсходовано 24,45 мл 0,1970 н HCl ?
28. Какова нормальность и титр раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного растворением 1,7334 г кислоты в мерной колбе емкостью 250 мл?
29. Сколько серной кислоты ($T = 0,01027$ г/мл) надо взять для приготовления 2 л 0,1 н раствора?
30. Способы выражения концентраций растворов. Титр раствора соляной кислоты равен 0,003592 г/мл. Вычислить его нормальность.
31. Сущность объемных методов анализа.
32. Титрованные растворы. Исходные и установочные вещества. Требования, предъявляемые к ним.
33. В 100 г раствора карбоната натрия должно содержаться 50 г безводной соды. Какую навеску соли $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления раствора? Вычислить титр этого раствора.
34. Сколько серной кислоты ($T = 0,0562$ г/мл) надо взять для приготовления 3 л 0,1 н раствора?
35. Что такое кислотно-основные индикаторы? Как выбрать подходящий индикатор?
36. Сколько граммов соляной кислоты было в растворе, если на титрование его затрачено 35 мл 0,2 н раствора NaOH ?
37. Чему равны нормальность и титр раствора азотной кислоты, если на титрование 20,00 мл его израсходовано 15,00 мл 0,1200 н раствора NaOH ?

38. Сколько граммов серной кислоты содержится в 5 л раствора, если на титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 22,50 мл 0,09500 н раствора КОН?
39. Объясните значение выражений $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3}$ и $T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}}$. В граммах каких веществ выражен каждый из указанных титров?
40. На титрование 0,0340 г AgNO_3 израсходовано 20 мл раствора соляной кислоты. Найти $T_{\text{HCl}/\text{Ag}}$.
41. Сколько миллилитров 20% - го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,098 \text{ г/см}^3$) нужно взять для приготовления 5 л 0,1 н раствора?
42. Чему равны титры 1 н растворов HBr , NH_4OH , BaCl_2 ?
43. Метод нейтрализации. Приготовление рабочих растворов.
44. Кривые титрования в методе нейтрализации.
45. Буферные растворы. Расчет pH буферных растворов.
46. Расчет pH гидролизующихся солей.
47. К 25 мл 0,2 н раствора CH_3COOH прибавили 25,1 мл 0,2 н раствора гидроксида натрия. Чему равен pH полученного раствора?
48. Методы окислительно-восстановительного титрования.
49. Что такое стандартные и реальные окислительно-восстановительные потенциалы? Как они определяются?
50. Как определить направление окислительно-восстановительной реакции?
51. Как установить момент эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании?
52. Выбор индикатора в методе окисления-восстановления.
53. Уравнение Нернста. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрации окислителя и восстановителя, реакции среды.
54. Навеску бихромата калия 0,4916 г растворили в 100 мл воды. Вычислить титр и нормальность раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
55. На титрование 10,00 мл раствора соли железа (II) расходовалось в среднем 8,25 мл 0,1003 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Вычислить нормальность соли железа и массу Fe^{2+} в 0,1 л анализируемого раствора.
56. Какой объем 0,02 н раствора KMnO_4 пойдет на титрование 0,05 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$?
57. Сущность метода перманганатометрии. Приведите примеры аналитических определений этим методом.
58. По каким веществам устанавливается титр рабочего раствора KMnO_4 ? Используется ли в этих реакциях индикатор?
59. Найти титр $\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}$, если нормальная концентрация раствора KMnO_4 равна 0,02 г-эquiv./л.
60. Сколько граммов KMnO_4 нужно взять для приготовления 0,5 л его раствора с титром - $T_{\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,0079 \text{ г/мл}$?
61. На каких реакциях основан метод перманганатометрии?
62. Как определить эквивалент KMnO_4 в различных химических реакциях в зависимости от pH значения среды?

63. На титрование 0,1201 г химически чистого $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в кислой среде затрачено 24,2 мл раствора KMnO_4 . Рассчитать нормальность и титр раствора перманганата калия.
64. Навеску KMnO_4 в 1,8750 г растворили и довели объем раствора водой до 500 мл. Вычислите нормальность раствора для реакции: а) в кислой среде; б) в щелочной среде.
65. 20 мл щавелевой кислоты оттитровали 0,05 н раствором KMnO_4 , которого пошло 24,50 мл. Вычислите титр и нормальность кислоты.
66. В чем заключается сущность иодометрии?
67. Как проводится йодометрическое определение восстановителей, окислителей? Привести примеры.
68. Условия, необходимые для йодометрических определений.
69. Для установления титра тиосульфата натрия была взята навеска 0,1125 г меди; раствор которой обработали KI , как при йодометрическом определении меди. Выделенный йод оттитрован исследуемым раствором тиосульфата, которого израсходовано 18,99 мл. Вычислить: а) титр этого раствора; б) титр его по Cu ; в) титр по I_2 .
70. Сколько граммов хлора содержит 1 л хлорной воды, если на титрование йода, выделенного 25,00 мл хлорной воды из KI , израсходовано 20,10 мл 0,1100 н раствора тиосульфата?
71. Рабочие растворы и установочные вещества в иодометрии.
72. Для определения H_2S к 25,00 мл раствора его прибавили 50,00 мл 0,01960 н раствора йода, после чего избыток не вошедшего в реакцию йода оттитровали 0,02040 н раствором тиосульфата, которого затрачено 11,00 мл. Сколько граммов H_2S содержится в 1 л исследуемого раствора?
73. Вычислить нормальность и титр тиосульфата натрия, если на 10,00 мл 0,05181 н раствора KMnO_4 после выделения эквивалентного количества йода пошло в среднем 10,66 мл тиосульфата натрия.
74. Сущность хроматографических методов анализа.
75. Понятие подвижной и неподвижной фазы в хроматографии.
76. Классификация хроматографических методов анализа.
77. Тонкослойная хроматография. Расчет коэффициента движения.
78. Ионообменная хроматография. Применение на практике ионообменников.
79. Разделение многокомпонентных смесей в современном хроматографе. Детекторы, применяемые в хроматографии.
80. Элюенты и сорбенты, применяемые в хроматографии, полярность систем.
81. Газо-адсорбционная и газо-жидкостная хроматография. Сорбенты, используемые в данных видах анализа.
82. Жидкостно-адсорбционная и жидкостно-жидкостная хроматография.
83. Основные параметры хроматографического разделения сложных смесей.

84. Качественный и количественный анализ хроматографическими методами.
85. Сущность метода масс-спектрометрии.
86. Методы ионизации в масс-спектрометрии.
87. Масс-спектрометрия: образование молекулярного иона, осколочных ионов; схема фрагментации.
88. Объяснить термины: масс-спектр, массовое число, нормализованный масс-спектр. Виды представления масс-спектрометрических данных.
89. Особенности масс-спектра, используемые для идентификации молекул.
90. Применение масс-спектрометрии для идентификации соединений. Этапы расшифровки масс-спектра.
91. Основные узлы масс-спектрометра. Схема разделения ионов в современном масс-спектрометре.
92. Хромато-масс-спектрометрия. Применение метода на практике.
93. Хромато-масс-спектрометрия. Основные закономерности фрагментации алифатических органических соединений.
94. Хромато-масс-спектрометрия. Основные закономерности фрагментации ароматических органических соединений.
95. Явления, лежащие в основе спектральных (оптических) методов анализа.
96. Оптические методы анализа. Основные характеристики электромагнитной волны. Энергетические переходы системы. Правило частот Бора.
97. Оптические методы анализа. Вывод закона Бугера-Ламберта-Бэра. Применение закона для количественных определений оптическими методами.
98. Классификация оптических методов анализа.
99. Атомные методы в спектроскопии. Применение атомных методов анализа на практике.
100. Атомно-эмиссионный метод анализа. Дискретность атомных спектров.
101. Атомно-абсорбционный метод анализа. Качественный и количественный анализ данным методом.
102. Сущность рентгено-флуоресцентного метода анализа.
103. Классификация молекулярных оптических методов анализа.
104. Молекулярные оптические методы анализа. Молекулярные оптические спектры. Отличие молекулярных спектров от атомных спектров.
105. Полная энергия молекулы. Электронно-колебательно-вращательные энергетические уровни. Соотношения по энергии, необходимой для возбуждения переходов молекулы на электронные, колебательные и вращательные подуровни.
106. Сущность метода инфракрасной (колебательной) спектроскопии.
107. ИК-спектроскопия: образование колебательных спектров молекулы. Вращательно-колебательная структура полос поглощения.
108. Качественный анализ по ИК-спектрам поглощения. Идентификация веществ по характеристичным частотам поглощения различных групп атомов (функциональных групп).

- 109.ИК-спектроскопия: колебание двухатомной молекулы. Колебательное квантовое число.
- 110.Инфракрасная спектроскопия: зависимость частоты колебания от силовой постоянной (F) и приведенной массы на примере гармонического осциллятора.
- 111.Количественный анализ веществ по их инфракрасным спектрам.
- 112.Сущность УФ-и видимой спектроскопии: типы электронов и типы химических связей в молекуле. Расположение молекулярных энергетических уровней Образование полос поглощения в электронных спектрах молекул.
- 113.УФ- и видимая спектроскопия: типы электронных переходов и их проявление в электронных спектрах. Электронно-колебательно-вращательная структура электронных спектров поглощения
- 114.УФ- и видимая спектроскопия: хромофоры и ауксохромы в органических молекулах. Качественный и количественный анализ по электронным спектрам веществ.
- 115.Видимая спектроскопия (фотоколориметрия). Природа окраски неорганических и органических молекул.
116. Классификация электрохимических методов анализа.
- 117.Сущность потенциометрии и потенциометрического титрования.
- 118.Сущность кулонометрии. Закон Фарадея.
- 119.Сущность полярографии. Понятие полярографической волны. Уравнение Ильковича.
- 120.Аналитическое применение электрохимических методов.

Перечень учебно-методического обеспечения для самостоятельной работы обучающихся по дисциплине (модулю)

- 1.Электронный образовательный курс «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» [Электронный ресурс] – [Электронный ресурс] – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2015 - Режим доступа: <http://e.sfu-kras.ru/course/view.php?id=2199>
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Текст] : учеб-метод. материалы к изучению дисциплины для . 19.03.04.01 - Технология организации ресторанного дела / Л. В. Наймушина.- Красноярск : СФУ, 2016. Режим доступа: <https://e.sfu-kras.ru/course/view.php?id=9278>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа [Текст] : учеб. пособие для студ. вузов по спец. "Фармация" и хим. спец. / А. И. Жебентяев.- Минск : Новое знание : ИНФРА-М, 2013.- 205с.
Режим доступа: <http://www.znaniium.com/bookread.php?book=399829>
2. Аналитическая химия [Текст] : учебник : [для вузов по направлениям подготовки 22.03.01. «Материаловедение и технологии металлов» и 18.03.01 «Химическая технология»] / Н.И. Мовчан [и др.]. – Москва : ИНФРА-М, 2017.– 394 с. Режим доступа:
<http://znaniium.com/bookread2.php?book=770791>
3. Основы аналитической химии [Текст]: учебник для студентов вузов по химическим направлениям : в 2 т./ под ред. Ю.А. Золотов. – 6-е изд., перераб. и доп. – Москва : Издательский центр «Академия», 2017. – Высшее образование. Естественные науки. Т.2 / Н.В Алов [и др.]. – 2014. – 410 с.

Дополнительная литература

1. Моногарова О.В. Аналитическая химия. Задачи и вопросы [Электронный ресурс] : Допущено Учебно-методическим объединением по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2016. – Режим доступа:
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970435724.html>
2. Валова (Копылова), В. Д. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Текст] : практикум / В. Д. Валова (Копылова), Е. И. Паршина.- Москва : Дашков и К°, 2013. - 198 с.
Режим доступа: <http://www.znaniium.com/bookread.php?book=430507>
3. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: шпаргалка. — М. : РИОР. — 176 с. Режим доступа:
<http://znaniium.com/go.php?id=614848>

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины (модуля)

1. Краткая таблица характерных частот поглощения. [Электронный ресурс] - Режим доступа: [Characteristic IR Absorption Frequencies of Organic Functional Groups](#) -
2. Базы спектров [Электронный ресурс] - Режим доступа: [SDBS - Spectral Database for Organic Compounds](#)
3. Базы данных ИК-спектров [Электронный ресурс] - Режим доступа: [The Sadler Handbook of Infrared Spectra](#)

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

**Произведение растворимости (ПР)
некоторых малорастворимых в воде соединений (при 25° С)**

Вещество	ПР	Вещество	ПР
I. Соединения серебра		IV. Соединения свинца	
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$2,0 \cdot 10^{-5}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	V. Соединения железа, меди, кобальта, никеля	
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$		
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$		
II. Соединения алюминия, бария		FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
		FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
Al(OH) ₃	$5,7 \cdot 10^{-32}$	Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-28}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
Ba ₃ (AsO ₄) ₂	$7,8 \cdot 10^{-51}$	Cu(CN) ₂	$3,2 \cdot 10^{-20}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-22}$
III. Соединения кальция		Co(OH) ₂ свежий	$2,0 \cdot 10^{-15}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	Co(OH) ₂ старый	$2,0 \cdot 10^{-16}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-29}$	Ni(OH) ₂ свежий	$2,0 \cdot 10^{-15}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Ni(OH) ₂ старый	$6,3 \cdot 10^{-18}$
CaCO ₃	$5,0 \cdot 10^{-9}$	NiS	$9,3 \cdot 10^{-22}$

Константы диссоциации K_d слабых электролитов при 25° С

<i>Слабый электролит</i>	<i>Уравнение диссоциации</i>	K_d
Азотистая кислота	$\text{HNO}_2 = \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Аммония гидроксид	$\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Вода	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Муравьиная кислота	$\text{HCOOH} = \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	$\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ $\text{HSO}_3^- = \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$ $1,0 \cdot 10^{-7}$
Сероводородная кислота	$\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $\text{HS}^- = \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$ $1,3 \cdot 10^{-13}$
Селенисто- водородная кислота	$\text{H}_2\text{Se} = \text{H}^+ + \text{HSe}^-$ $\text{HSe}^- = \text{H}^+ + \text{Se}^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$ $1,0 \cdot 10^{-11}$
Теллуристо водородная кислота	$\text{H}_2\text{Te} = \text{H}^+ + \text{HTe}^-$ $\text{HTe}^- = \text{H}^+ + \text{Te}^{2-}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$ $1,0 \cdot 10^{-11}$
Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,31 \cdot 10^{-7}$ $5,6 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$1,86 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} = \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $2,2 \cdot 10^{-13}$
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Фтороводородная кислота	$\text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^-$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Циановодородная кислота	$\text{HCN} = \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- = \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$

**Стандартные электродные потенциалы φ^0
в водных растворах при 25°C**

Элемент	Электронный процесс	φ^0 , В
Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,80
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	1,66
	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
As	$\text{As}^{+5} + 2e = \text{As}^{+3}$	0,559
Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$	0,21
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,90
Br	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1,05
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	0,50
	$2\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,61
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 12\text{OH}^-$	1,45
Cl	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,36
	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,63
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63
Co	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	1,84
	$\text{Co} + 3e = \text{Co}$	0,33
	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,28
Cr	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,74
	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,91
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,2
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,337
	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	0,153
	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	0,521
F	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	2,87
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036
	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
H	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,00
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
I	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0,536
	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,14
	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0,14
	$\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19

	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,26
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,08
K	$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	-2,93
Li	$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	-3,08
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2,37
Mn	$\text{Mn}^{2+} + \text{e} = \text{Mn}$	-1,19
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,6
	$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
N	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,80
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,86
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,24
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,23
O	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	0,401
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	-0,126
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,46
S	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,36
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{S} + 8\text{OH}^-$	-0,75
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	0,15
	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	-0,14
Zn	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0,763