



АҚТӨБЕ ОБЛЫСЫНЫҢ БІЛІМ БАСҚАРМАСЫ

АҚТӨБЕ ОБЛЫСТЫҚ  
ҒЫЛЫМИ-ТӘЖІРИБЕЛІК ОРТАЛЫҒЫ

Молдабаева Ж.И.

**«ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ»  
(РУДООБОГАЩЕНИЕ) В КАЧЕСТВЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ  
ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ: «ХИМИЧЕСКИЕ И  
ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»**



Ақтөбе облыстық ғылыми-тәжірибелік орталығы  
Ақтөбе қаласы, Ленинград көшесі, 43 а  
Байланыс телефоны:  
8-7132-905811  
e-mail: [baspa@aktedu.kz](mailto:baspa@aktedu.kz)

Ақтөбе-2019

АҚТӨБЕ ОБЛЫСТЫҚ БІЛІМ БАСҚАРМАСЫ  
АҚТӨБЕ ОБЛЫСТЫҚ ҒЫЛЫМИ-ТӘЖІРИБЕЛІК ОРТАЛЫҒЫ

Ақтөбе облыстық  
ғылыми-тәжірибелік  
орталығының  
құрастыру және  
баспа бөлімі

**«ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ»  
(РУДООБОГАЩЕНИЕ) В КАЧЕСТВЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ  
ПО ДИСЦИПЛИНЕ: «ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ АНАЛИЗА»**

АҚТӨБЕ - 2019

Ақтөбе облыстық ғылыми-тәжірибелік орталығы бөлімінің ғылыми-әдістемелік кеңесінде қарастырылып, баспаға ұсынылды.

**Автор – составитель:**  
**Молдабаева Ж.И.** - Преподаватель специальных дисциплин и мастер производственного обучения

**Рецензенты:**  
**Мудлашева Б.К.** – кандидат педагогических наук, директор Хромтауского горно – технического колледжа  
**Токсанбаева А.А.** - методист АОНПЦ

Сборник лекций предназначен для студентов 2 – 3 курсов по специальности: «Обогащение полезных ископаемых» (рудобогашение) в качестве теоретических занятий по дисциплине: «Химические и физико – химические методы анализа»

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие создано на основе курса лекций по дисциплине «Физико-химические методы анализа», читаемого студентам по специальности: «Обогащение полезных ископаемых» (рудобогашение).

Пособие составлено в соответствии с современными образовательными стандартами для обучения студентов по отдельным разделам дисциплины «Физико-химические методы исследования».

Изложение материала базируется на выделении из всего многообразия физико-химических методов трех основных групп: оптических, электрохимических и хроматографических методов анализа. В доступной форме изложены теоретические основы каждого метода, рассмотрены возможности использования физико-химических свойств веществ в аналитических целях, подробно представлены области практического применения физико-химических методов анализа, их достоинства и ограничения.

В конце каждой лекции приведены контрольные вопросы и задачи, составленные с привлечением информации из соответствующих разделов физики, химии. Выполнение данных заданий, а также тестов итогового контроля, приведенных в конце пособия, способствует установлению предметных связей, развивает навыки самостоятельной работы у студентов, позволяет построить работу таким образом, чтобы учебные задачи перерастали в курсовые и дипломные проекты.

Учебное пособие содержит не только лекционный материал, но и другие сведения, которые будут полезны как студентам и преподавателям, так и более широкому кругу читателей, специализирующихся в области физико-химического анализа биологических систем и объектов окружающей среды.

## ВВЕДЕНИЕ. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ЕЕ ЗАДАЧИ И ЗНАЧЕНИЕ

Аналитическая химия – наука об определении химического состава вещества.

Аналитическая химия и ее методы широко применяются на предприятиях общественного питания и пищевой промышленности для осуществления контроля качества сырья,

полуфабрикатов, готовой продукции; определения сроков реализации и условий хранения продукции.

В аналитической химии различают *количественный* и *качественный* анализ. Задача *количественного анализа* - определение относительного количества элементов в соединениях или химических соединений в смесях; задача *качественного анализа* - обнаружить присутствие элементов в соединениях или химических соединений в смесях.

Изначально с помощью *качественного анализа* определяли свойства некоторых минералов. *Количественный анализ* применялся в пробирном деле (определение благородных металлов) - Древняя Греция, Египет. В 9-10 веке методы пробирного дела применялись для определения благородных металлов в Киевской Руси.

Аналитическая химия как наука начинает развиваться с середины 17 века.

Впервые основы качественного анализа изложил английский ученый Р.Бойль, он же ввел термин «химический анализ». Р.Бойль считается родоначальником научной аналитической химии.

Законы количественного анализа изложил Ломоносов в середине 17 века. Ломоносов впервые начал применять взвешивание исходных веществ и продуктов реакции.

К середине XIX века оформились титриметрические и гравиметрические методы анализа, методы газового анализа.

Первый учебник по аналитической химии появился в России в 1871 г. Автор этого учебника – русский химик Н.А. Меншуткин.

Во второй половине XX века появилось много новых методов анализа: рентгеновские, масс-спектральные и т.д.

Классификация методов анализа, применяемых в аналитической химии.

Аналитическая химия включает два основных раздела: *количественный анализ* и *качественный анализ*.

Методы качественного анализа:

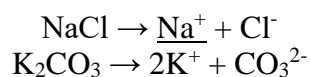
- Химические
- Физико-химические
- Физические

Химический анализ:

- «сухим» путем
- «мокрым» путем

*«Сухой» путь* – химические реакции, которые идут при накаливании, сплавлении, окрашивании пламени.

Пример: окрашивание пламени катионами металлов (натрий – желтый, калий – розово-фиолетовый, кальций – оранжево-красный, медь – зеленый и т.д.), которые образуются при электролитической диссоциации солей:



*«Мокрый» путь* – химические реакции в растворах электролитов.

Также в качественном анализе в зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора, техники выполнения различают:

1) макрометод: сравнительно большие навески (0,1 г и более) или большие объемы растворов (10 мл и более) исследуемого вещества. Этот метод наиболее удобен в определении.

2) микрометод: навески от 10 до 50 мг и объемы раствора до нескольких мл.

3) полумикрометод: навески 1-10 мг и объемы раствора около 0,1 – 1 мл.

Микрометод и полумикрометод обладают двумя несомненными достоинствами:

1. Большая скорость выполнения анализа
2. Небольшое требуемое количество анализируемого вещества.

Физико-химические методы анализа:

- колориметрические (сравнение окраски двух растворов)
- нефелометрические (помутнение исследуемого раствора от действия каких-то реагентов)
- электрохимические (момент окончания реакции определяют по изменению электропроводности раствора, потенциала электродов в исследуемом растворе)
- рефрактометрические (определяют показатель преломления)

Физические методы анализа:

- спектральный анализ (изучение спектров излучения или поглощения)
- люминесцентный (изучение характера свечения вещества под действием УФ)
- масс-спектрометрический
- рефрактометрический

Для обнаружения ионов в растворах в аналитической химии используют аналитические реакции.

*Аналитическая реакция – химическое превращение, при котором исследуемое вещество переводят в новое соединение с характерным признаком.*

Признаки аналитической реакции:

- Выпадение осадка
- Растворение осадка
- Изменение цвета
- Выделение газообразного вещества

Условия аналитической реакции:

- Быстрое протекание
- Специфичность
- Чувствительность

*Чувствительная реакция – реакция, при помощи которой можно обнаружить наименьшее количество вещества из наименьшего количества раствора.*

Чувствительная реакция характеризуется :

1. Открываемым минимумом (наименьшее количество вещества, которое может быть обнаружено данной реакцией)

2. Минимальной концентрацией (отношение массы определяемого вещества к массе или объему растворителя).

*Специфичной называется реакция, при помощи которой можно открыть ион в присутствии других ионов по специфичному изменению цвета, образованию характерного осадка, выделению газа и т.д.*

*Пример:* ион бария обнаруживают хроматом калия  $K_2CrO_4$  (выпадает ярко-желтый осадок).

На специфичных реакциях основан анализ, называемый *дробным*. С помощью дробного анализа можно открывать ионы в любой последовательности, используя специфичные реакции.

Однако специфичных реакций известно мало, чаще реактивы взаимодействуют с несколькими ионами. Такие реакции и реактивы называются *общими*. В этом случае применяют *систематический анализ*.

*Систематический анализ* - определенная последовательность обнаружения ионов, находящихся в смеси. Ионы, составляющие смесь, разделяют на отдельные группы, из этих групп каждый ион выделяют в строго определенной последовательности, а затем открывают этот ион наиболее характерной реакцией. Реакции, характерные для одного иона, называются *частными*.

## КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

В основу классификации ионов в аналитической химии положено различие в растворимости образуемых ими солей и гидроксидов.

*Аналитическая группа – группа катионов или анионов, которая с каким-то одним реактивом дает сходные аналитические реакции.*

Классификации катионов:

- сульфидная, или сероводородная, – является классической, разработал Меншуткин Н.А.;
- кислотно-основная и т.д.

Сульфидная классификации катионов основана на отношении катионов к сульфид-иону:

- 1) Катионы, осаждаемые сульфид-ионом
- 2) Катионы, не осаждаемые сульфид-ионом.

Каждая группа имеет свой *групповой реактив* – реактив, используемый для открытия одной группы ионов и образующий осадок с ионами данной группы: ( $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ )

Определение катионов проводят *систематическим анализом*.

Определение анионов проводят *дробным анализом*, т.к. они не мешают определению друг друга.

Общая характеристика анионов:

- образованы р-элементами
- большинство р-элементов имеют переменные степени окисления и образуют анионы с разными окислительно-восстановительными свойствами: анионы-восстановители ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ) и нейтральные анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )
- в анионах-восстановителях кислотообразующий элемент (сера, хлор, иод) – в низшей степени окисления
- нейтральные анионы не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств

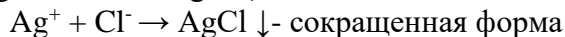
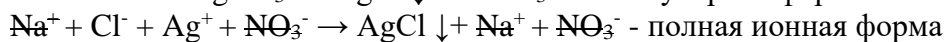
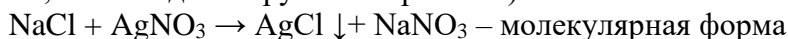
Классификация основана на отношении к 2 реактивам:  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$ .

Таблица 1 - Классификация анионов

Номер группы	Состав группы	Групповой реактив	Характеристика солей
	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	$\text{BaCl}_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе	$\text{BaSO}_4$ , $\text{BaSO}_3$ , $\text{BaCO}_3$ не растворимы в воде, растворимы в разбавленных кислотах
	$\text{Cl}^-$ , $\text{I}^-$	$\text{AgNO}_3$ в присутствии $\text{HNO}_3$	$\text{AgCl}$ , $\text{AgI}$ не растворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте

**Необходимо уметь:** составлять уравнения реакций открытия ионов групповыми реактивами в молекулярной, полной и сокращенной ионной форме.

Например: открытие хлорид-иона (необходимо использовать любую растворимую соль открываемого иона –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и т.д. – и групповой реактив).



### ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

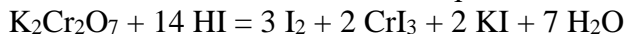
Часто встречается и термин ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС, причем можно использовать любое из этих названий. Закон действующих масс и его математическое выражение - кинетическое уравнение - называют основным законом химической кинетики. Этот закон можно сформулировать так:

**При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов.**

Название основного закона химической кинетики связано с работами норвежских ученых Гульдберга и Вааге, опубликованными в 1864 и 1867 гг. Этими исследователями было экспериментально показано, что скорость реакции пропорциональна произведению "масс реагентов в реакции", то есть "действующих масс", откуда и возникло название.

Общее уравнение (3) потребуется нам только для обсуждения в последующих параграфах вопросов, связанных с химическим равновесием. В реальных химических реакциях одновременное столкновение между собой уже трех реагирующих частиц - редкое событие, поэтому таких реакций немного. Большинство химических реакций происходит либо при распаде одной частицы ( $A = B + B + \Gamma \dots$ ), либо при столкновении между собой двух частиц ( $A + B = B + \Gamma \dots$ ). Если уравнение реакции сложное, то, скорее всего, она включает в себя несколько более простых реакций, каждая из которых происходит путем попарных столкновений, либо путем распада одной частицы. Эти простые реакции называют **элементарными** реакциями. Только для таких - **элементарных реакций** - справедливо кинетическое уравнение (3).

Приведем пример. Для окислительно-восстановительной реакции:



не следует торопиться записать кинетическое уравнение:

$$v = k[K_2Cr_2O_7][HI]^{14} \text{ (неправильно!)}$$

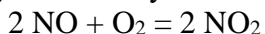
Эта сложная реакция на самом деле включает в себя несколько простых (элементарных) реакций. Трудно представить, что для образования продуктов должны одновременно столкнуться между собой одна молекула  $K_2Cr_2O_7$  и 14 молекул  $HI$ . Это совершенно невероятное событие! Кроме того, оба исходных соединения распадаются в растворе на ионы, поэтому трудно даже ожидать, что между собой должны столкнуться частицы восстановителя ( $I^-$ ) и окислителя ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) в виде анионов (ведь они отталкиваются друг от друга). Ион  $Cr_2O_7^{2-}$  должен претерпеть ряд сложных превращений, прежде чем превратится в частицу, столкновение которой с ионом иода действительно приведет к химической реакции. Для этого должно произойти несколько элементарных реакций, каждая из которых описывается своим собственным (простым) кинетическим уравнением и имеет свою константу скорости.

В итоге общую скорость реакции определяет какая-то **самая медленная** элементарная реакция. Такая реакция называется **лимитирующей стадией**. Как же найти общее кинетическое уравнение для нашей окислительно-восстановительной реакции? Сделать это можно только экспериментально. Оказалось, что скорость данной реакции при  $25^\circ C$  зависит только от концентрации бихромата калия и **НЕ ЗАВИСИТ** от концентрации иодоводородной кислоты  $HI$ :

$$v = k[K_2Cr_2O_7]$$

Следовательно, лимитирующая стадия связана с каким-то превращением бихромата калия. Так кинетика помогает узнать **механизм** реакции. Если написать не просто уравнение реакции, включающее только исходные вещества и конечные продукты, но и все промежуточные вещества в этой реакции (часто они неустойчивы и выделить их невозможно), то мы получим запись **механизма реакции**. Именно промежуточные вещества определяют выбор того или иного возможного направления реакции. Поэтому знание механизма позволяет управлять реакцией по желанию химика. Для выяснения механизма требуются дополнительные исследования.

Приведем другой пример. Изучение реакции окисления  $NO$  кислородом показало, что в этом случае кинетическое уравнение соответствует полному химическому уравнению:



$$v = k[NO]^2[O_2]$$

Это редкий пример **тримолекулярной** реакции. **Молекулярность реакции** - это число исходных частиц, одновременно взаимодействующих друг с другом в одном элементарном акте реакции. Молекулярность реакции может составлять 1, 2 или 3. Соответственно различают **мономолекулярные**, **бимолекулярные** и **тримолекулярные** реакции. Например, реакция  $NH_4^+ = NH_3 + H^+$  является мономолекулярной, а реакция  $H^+ + OH^- = H_2O$  - бимолекулярной.

О кинетическом уравнении  $v = k[A]^a[B]^b[C]^c$  говорят, что оно имеет **порядок** по каждому из входящих в него веществ. **Порядок реакции** по данному веществу - это показатель степени при концентрации данного вещества в кинетическом уравнении. Например, уравнение  $v = k[NO]^2[O_2]$  имеет второй порядок по  $NO$  и первый порядок по  $O_2$ . Сумма порядков по всем веществам ( $a + b + c$ ) называется **общим** или **суммарным порядком реакции**. Например, кинетическое уравнение  $v = k[H^+][OH^-]$  имеет **общий второй** порядок. Уравнение  $v = k[NO]^2[O_2]$  имеет **общий третий** порядок. Уравнения типа  $v = k[NH_4^+]$  или  $v = k[K_2Cr_2O_7]$  - **первого** порядка.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ. ВИДЫ КОНЦЕНТРАЦИЙ

**Растворы** – термодинамически устойчивые системы переменного состава, состоят не менее чем из двух компонентов и продуктов их взаимодействия. Это дисперсные системы, состоящие из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Различают девять систем (табл. 2):

Таблица 2

Дисперсные системы		
Фаза	Среда	Пример
Г	Г	Воздух
Т	Г	Дым
Ж	Г	Туман
Г	Ж	Пена
Т	Ж	Суспензия
Ж	Ж	Эмульсия
Г	Т	Губка
Т	Т	Сплавы
Ж	Т	Сливочное масло

где, *Г* – газ;  
*Т* – твердое тело;  
*Ж* – жидкость.

Существуют **жидкие, газовые и твердые растворы**. Растворы отличаются от химических соединений тем, что их состав может изменяться непрерывно. Как и любая химически равновесная в данных условиях система, растворы должны обладать минимумом свободной энергии Гиббса. По своему агрегатному состоянию дисперсные системы могут быть: газообразными, жидкими, твердыми; по степени дисперсности – взвесьями, коллоидными и истинными растворами. **Взвеси** – гетерогенные системы, нестабильные во времени. Частицы их очень малы и сохраняют все свойства фазы. Взвеси расслаиваются, причем диспергированная фаза или выпадает в виде осадка, или всплывает в зависимости от соотношения плотностей. Примеры: туман (жидкость распределена в газе), суспензия (твердое тело – жидкость), эмульсия (жидкость – жидкость,  $C_2H_5OH + H_2O$  – этиловый спирт и вода).

В истинном растворе распределенное в среде вещество диспергировано до атомного или молекулярного уровня. Примеры многочисленны: газообразный раствор – воздух, состоящий из главного компонента азота – 78%  $N_2$ ; сплавы, представляющие собой твердые растворы, например, медные  $Cu - Zn, Cu - Cd, Cu - Ni$  и др.

**Коллоидные растворы** – микрогетерогенные системы, занимают промежуточное положение между истинными растворами и взвесьями. Растворы состоят из растворенного вещества и растворителя. Растворителем считают тот компонент, который преобладает в растворе. Свойства растворов зависят от концентрации. Рассмотрим способы выражения концентрации растворов.

### Концентрация и способы ее выражения

**Концентрация** – количество растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве раствора или растворителя. При определении концентрации растворов используются

различные методы аналитической химии: весовые, объемные, а также методы, основанные на измерении плотности, показателя преломления и других физико-химических свойств.

### Виды концентрации

**Массовая доля** растворенного вещества в растворе  $\omega$ , % – отношение массы вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \times 100\%.$$

Пример: пусть  $m(\text{CaCl}_2) = 10$  г, тогда  $\omega(\text{CaCl}_2) = (10/100) \times 100\% = 10\%$ .

**Молярность раствора** – число молей растворенного вещества в одном литре раствора.

Пример: 1 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 98 г, до одного литра надо добавить воду.

**Моляльность** – число молей растворенного вещества на 1000 г растворителя. Пример:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 98 г/моль + 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

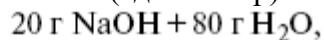
Молярная доля растворенного вещества в растворе,  $N$

$$N = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

где  $n_1$  – растворенное вещество (моль);

$n_2$  – растворитель (моль).

Пример: имеем 20% NaOH (едкий натр).



$$n_1 = \frac{m}{M} = \frac{20}{40} = 0,5 \text{ моль NaOH},$$

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль},$$

$$n_2 = \frac{m}{M} = \frac{80}{18} = 4,5 \text{ моль H}_2\text{O},$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль},$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{0,5}{0,5 + 4,5} = \frac{0,5}{5} = 0,1,$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,1 = 0,9.$$

$$\text{Проверка: } N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4,5}{5} = 0,9.$$

**Титр** – число растворенного вещества в одном миллилитре раствора. Существует титриметрический анализ – метод количественного анализа, при котором содержание определяемого вещества  $X$  рассчитывают на основании измерения количества реактива, затраченного на взаимодействие с  $X$ , выполнение реакции в титриметрическом анализе является конечной стадией анализа. Пример: объем кислоты оттитруем щелочью каплями до исчезновения окраски – полная нейтрализация. При титровании

$$\frac{V_{\text{кислоты}}}{V_{\text{щелочи}}} = \frac{N_{\text{щелочи}}}{N_{\text{кислоты}}},$$

где  $N$  – нормальность – число моль-эквивалентов растворенного вещества в одном литре раствора.

Основной характеристикой растворов является их **растворимость** – масса вещества, способная раствориться в ста граммах растворителя при данной температуре; этот процесс сопровождается тепловым эффектом. Количественно растворимость твердого тела, газа, жидкости в жидком растворителе определяется концентрацией насыщенного раствора при данной температуре, т. е. сколько вещества по массе (объему) в данном растворителе. Пример:  $m(\text{NaCl})$  – 58,5 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  при данной температуре. **Насыщенный раствор** – раствор, находящийся в равновесии, с избытком растворяемого вещества. **Пересыщенный** – неустойчивый раствор, содержащий больше вещества, чем это определяется его растворимостью.

Качественная характеристика состоит в способности растворяться или не растворяться, например, сера в воде не растворяется, йод в воде практически нерастворим. Процесс растворения состоит из двух стадий:



1. Растворимость в воде твердых веществ (разрушение кристаллов – эндотермическая реакция, т. е. тепло поглощается  $-q_1$ ).

2. Отдельные частицы взаимодействуют с водой, этот процесс носит название – **гидратация**, при ней тепло выделяется  $+q_2$

$$Q_{\text{растворения}} = -q_1 + q_2.$$

Если  $-q_1 > q_2$ , то суммарный эффект отрицателен ( $-Q$ ), если наоборот, то положителен ( $+Q$ ).

$?H = 0$  – одинаковые эффекты,  $?H < 0$  – тепло выделяется,  $?H > 0$  – тепло поглощается.

**Тепловой эффект растворения** – количество тепла одного моля вещества.

$$\text{вещество} + \text{растворитель} - \text{насыщенный раствор} + Q.$$

То вещество, которое растворяется с понижением температуры, увеличивает свою растворимость. Рассмотрим растворимость некоторых веществ. Пример,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – нитрат аммония, растворимость падает до нуля, эндотермический эффект реакции. Рассмотрим стадии подробно: на первой стадии – эффект разрушения кристаллической решетки, эндотермический. На второй – равномерное распределение по объему с водой, гидратация – экзотермический.

$$q_1 > q_2 > -Q - \text{тепло поглощается,}$$

$$?H > 0.$$

Другой пример,  $\text{NaOH}$  – едкий натр, экзотермический эффект реакции,

$$q_1 < q_2 > +Q - \text{тепло выделяется.}$$

Значит, растворимость определяется природой соли вещества и растворителя.

Другой характеристикой растворов является **диэлектрическая проницаемость** – во сколько раз сила взаимодействия между двумя зарядами меньше, чем в вакууме.

Если растворить в ста миллилитрах водопроводной воды 10 г едкого натра  $\text{NaOH}$ , то температура резко повышается до  $60^\circ\text{C}$  (температура воды из водопроводного крана  $+20^\circ\text{C}$ ).

Если растворить 40 г нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в 100 мл этой же воды, то температура резко понижается от  $+20^\circ\text{C}$  до  $-7^\circ\text{C}$ .

Если растворить хлорид натрия  $\text{NaCl}$  в 100 мл водопроводной воды, то температура не изменяется.

### **Растворимость газов в жидкостях**

Она зависит от давления и температуры. Растворимость газов неодинакова из-за различной химической природы.

Пример:

$\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  – мало растворимы в воде, растворимость  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  очень велика, в одном объеме  $\text{H}_2\text{O}$  растворяется 700 объемов аммиака  $\text{NH}_3$ .

Газ +  $\text{H}_2\text{O} > 3,5$  объема  $\text{O}_2$  в одном объеме  $\text{H}_2\text{O}$  экзотермический процесс. С повышением температуры растворимость некоторых газов уменьшается. При постоянной температуре и невысоком давлении растворимость газов, не вступающих в химическое взаимодействие с растворителем, подчиняется закону Генри – Дальтона, который состоит из нескольких частей.

**1 часть:** масса газа, растворяющаяся в данном объеме жидкости, пропорциональна давлению, которое газ производит на жидкость.

Например,  $\text{CO}_2$  под давлением загоняем в бутылку.

**2 часть:** объем газа не зависит от давления.

**3 часть:** если смесь газов растворять, то растворимость каждой составной части пропорциональна своему парциальному давлению.

Газы, реагирующие с водой, не подчиняются закону Генри – Дальтона.

### **Растворы неэлектролитов. Закон Рауля и его следствия**

Рассмотрим модель идеального раствора. Раствор называется **идеальным**, если в нем отсутствует взаимодействие между частицами (молекулами, атомами, ионами). **Растворы неэлектролитов** – частицы, плохо растворимые в воде, так как нет носителя электрического заряда. Закон Рауля справедлив только для разбавленных растворов неэлектролитов.

Пусть  $P_{BO}$  – давление пара над чистым растворителем, при постоянной температуре  $T_1$ ;  $P_B$  – давление пара растворителя при этой же температуре, но над раствором, состоящим из нелетучего компонента  $A$  (сахар), и чистым жидким растворителем  $B$ :

$$P_B = f(T).$$

Разность  $P_{BO} - P_B$  равна понижению давления пара.

Величина  $(P_{BO} - P_B) / P_{BO}$  – относительное понижение упругости пара =  $X_A = \Delta P / P_{BO}$ , где  $X_A$  – молярная доля,  $P_{BO} > P_B$ ,  $\Delta P = P_{BO} - P_B$  – абсолютное понижение упругости пара.

**Закон Рауля.** Относительное понижение упругости пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного нелетучего компонента.

$$P = A \times e^{\left(\frac{-\Delta H_{\text{кип}}}{RT}\right)}$$

барометрическая формула Больцмана.

**Следствия из закона Рауля:**

1. Растворение нелетучего компонента в растворителе приводит к расширению температурной области существования жидкой фазы.

2. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения прямо пропорциональны молярной концентрации растворенного вещества.

3. Растворы, содержащие одинаковое число молей растворенных веществ в одинаковых молях растворителя, обнаруживают одно и то же понижение температуры замерзания и одно и то же повышение температуры кипения.

$$\Delta t_{\text{кип}} = \Delta \times C_{\text{молярн}},$$

где  $\Delta$  – эбуллиоскопическая константа, +0,52.

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \times C_{\text{молярн}},$$

где  $K$  – криоскопическая константа, равная –1,86.

**Эбуллиоскопическая константа** – разница между температурой кипения раствора и температурой чистого растворителя.

**Криоскопическая константа** – разница между температурой замерзания раствора и температурой чистого растворителя.

Для решения задач об этих константах необходимо знать массу растворенного вещества и массу раствора. Например, масса хлороформа (трихлорметан  $\text{CHCl}_3$ ) рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{CHCl}_3} = \frac{1000 \times K \times m_1}{m_2 \times \Delta t}$$

где,  $m_1$  – масса растворенного вещества;

$m_2$  – масса растворителя;

$\Delta t$  – величина, показывающая на сколько градусов понизилась температура;

$K$  – криоскопическая константа.

### Осмоз

**Осмоз** – явление селективной диффузии определенного сорта частиц через полупроницаемую перегородку. Это явление впервые описал аббат **Нолле** в 1748 г. Перегородки, проницаемые только для воды или другого растворителя и непроницаемые для растворенных веществ, как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных, могут быть изготовлены из полимерных пленок (коллодия) или гелеобразных осадков, например, ферроцианида меди  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; этот осадок образуется в порах перегородки стеклянного фильтра при погружении пористого материала сначала в раствор медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ), а затем желтой кровяной соли  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Вещества диффундируют через такую перегородку, что является важным случаем осмоса, позволяющим измерять осмотическое давление, т. е. **осмотическое давление** – мера стремления растворенного вещества перейти вследствие теплового движения в процессе диффузии из раствора в чистый растворитель; распределяется равномерно по всему объему растворителя, понизив первоначальную концентрацию раствора.

За счет осмотического давления сила заставляет жидкость подниматься вверх, это осмотическое давление уравнивается гидростатическим давлением. Когда скорости диффундирующих веществ станут равны, тогда осмос прекратится.

**Закономерности:**

1. При постоянной температуре осмотическое давление раствора прямо пропорционально концентрации растворенного вещества.

2. Осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре.

В 1886 г. **Я. Г. Вант-Гофф** показал, что величина осмотического давления может быть выражена через состояние газа

$$P_{\text{осн}}V = RT.$$

**Закон Авогадро** применим к разбавленным растворам: в равных объемах различных газов при одинаковой температуре и одинаковом осмотическом давлении содержится одинаковое число растворенных частиц. Растворы различных веществ, имеющие одинаковые молярные концентрации при одинаковой температуре, имеют одинаковое осмотическое давление. Такие растворы называются **изотоническими**.

Осмотическое давление не зависит от природы растворяемых веществ, а зависит от концентрации. Если объем заменить на концентрацию, получим:

$$v = \frac{1}{C},$$

$$P_{осм} = C \times R \times T.$$

Рассмотрим **закон Вант-Гоффа**: осмотическое давление раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, если бы оно в виде идеального газа занимало при данной температуре объем, равный объему раствора.

Все описанные законы относятся к бесконечно разбавленным растворам.

### Парциальное давление

**Парциальное давление** – то давление, которое оказывал бы газ, входящий в газовую смесь, если бы из нее были удалены все остальные газы при условии сохранения постоянными температуры и объема.

Общее давление газовой смеси определяется **законом Дальтона**: общее давление смеси газов, занимающих определенный объем, равно сумме парциальных давлений, которыми обладал бы каждый отдельно взятый газ, если бы он занимал объем, равный объему смеси газов.

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_k,$$

где,  $P$  – общее давление;

$P_k$  – парциальное давление компонентов.

### Фугитивность

**Фугитивность** – функция, характеризующая состояние данного вещества в чистом виде или в смеси с другими веществами при заданных температуре и давлении. По-другому она называется термодинамическая летучесть; является величиной, количественно характеризующей способность вещества к выходу из данной фазы, но выражающей эту характеристику в единицах давления. Для жидкостей и твердых тел она связана с давлением насыщенного пара и становится равной ему, когда к пару применимы законы идеальных газов. Для идеального газа, чтобы найти, например, изменение энергий Гиббса при изотермическом процессе, надо просто решить задачу в соответствии с уравнением Менделеева – Клапейрона:

$$\Delta G_T = RT \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right). \quad (1)$$

Для упрощения расчета **Г. Льюисом** в 1901 г. была введена функция  $f$  от  $P$  – фугитивность. Заменяя давление фугитивностью, мы сохраняем простую математическую форму, которую имеют термодинамические зависимости для идеального газа.

Итак, новая функция определяется уравнением:

$$\Delta G_T = RT \ln \left( \frac{f_2}{f_1} \right) \quad (2)$$

или

$$\Delta G_T = RT d \ln f,$$

$$G = RT \ln f + \varphi(T),$$

$$f = \varphi(T) e \left( \frac{G}{RT} \right).$$

Значения фугитивности при больших давлениях (и низких температурах) сильно отличаются от  $P$ . Так, при  $t = 0$  и  $P = 1200$ ,  $f_{CO} = 2663$ , при  $t = 0$ ,  $P = 100$ ,  $f_{NH_3} = 204$ , а для  $N_2$  при  $t = -75$ ,  $P = 6000$ ,  $f = 2 \times 10^6$ , то есть фугитивность становится несоизмеримой с давлением.

Фугитивность можно определить как давление, которое должна производить данная реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как и идеальная. Она характеризует отклонение от

идеального состояния и, подобно давлению для идеального газа, может рассматриваться как мера рассеиваемости вещества. С приближением реального газа к идеальному состоянию/по величине приближается к  $P$ , так что для идеального газа при всех давлениях обе величины становятся равными, то есть:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{f}{P} \right) = 1.$$

Видно, что размерность/совпадает с размерностью  $P$ . Следует подчеркнуть, что замена  $P$  на  $v$  в уравнениях идеального газа при переходе к реальному справедлива только для изотермического процесса, так как в соответствии с (2) фугитивность является специфической изотермической функцией. Для характеристики степени отклонения газа от идеального состояния вводят также величину

$$\gamma = \frac{f}{P}, \quad (3)$$

где,  $\gamma$  – коэффициент фугитивности.

### Закон Генри

Фугитивность растворителя в разбавленном растворе не зависит от природы растворенного вещества и вычисляется по закону Рауля, то есть:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left( \frac{f_1}{N_1} \right) = \varphi(P, T) = f_1^0. \quad (4)$$

Так как фугитивность жидкости или твердого раствора равна фугитивности насыщенного пара, когда растворитель в парообразном состоянии ведет себя как идеальный газ, уравнение (4) переходит в

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left( \frac{P_1}{N_1} \right) = \varphi(T) = P_1^0. \quad (5)$$

Зная зависимость  $f_1$  от состава, можно найти зависимость  $f_2$  от  $N_2$  по уравнению:

$$N_1 dRT \ln(f_1 N_1) + N_2 dRT \ln f_2 = 0$$

или

$$d \ln f_2 = -\frac{dN_1}{N_2} = \frac{dN_2}{N_2},$$

откуда

$$\ln f_2 = \ln N_2 + \text{const.}$$

Переписывая это уравнение в виде

$$\ln f_2 = \ln N_2 + \ln K(P, T),$$

получим при  $P, T = \text{const}$

$$f_2 = KN_2$$

или

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left( \frac{f_2}{N_2} \right) = K = \varphi(P, T). \quad (6)$$

Если в последнем уравнении рассматривать  $f_2$  как фугитивность растворенного вещества в газовой фазе, сосуществующей жидкой (твердой), то она является точной термодинамической формой **закона Генри**.

Его формулировка: зависимость растворимости газа в жидкости от давления, заключается в том, что при постоянной температуре газа, растворенного в данной жидкости, растворимость газа пропорциональна его давлению над раствором.

Краткая формулировка: растворимость газа пропорциональна давлению. Этот закон установлен в 1803 г. Ему отвечает уравнение:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left( \frac{P_2}{N_{2,\infty}} \right) = K,$$

$$N_{2(\infty)} = \left( \frac{1}{K} \right) P_2,$$

где  $P_2$  – парциальное давление растворенного газа.

Газовый закон Генри точно соблюдается только для идеальных растворов и применим лишь в области невысоких давлений к газам, достаточно хорошо подчиняющимся законам Бойля – Мариотта и Гей-Люссака.

Таким образом, для разбавленного раствора фугитивность растворителя вычисляется по закону Рауля, а фугитивность растворенного вещества – по закону Генри. Константа Генри приобретает смысл фугитивности (давления) чистого растворенного вещества при давлении, равном общему давлению над раствором.

### БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферные растворы — это растворы, содержащие буферные системы. Буферными системами называются смеси, в составе которых содержатся в определенном количественном соотношении слабые кислоты и их соли с сильными основаниями или слабые основания и их соли с сильными кислотами. Такие растворы обладают устойчивой концентрацией ионов  $H^+$  при разбавлении нейтральным растворителем (водой) и добавлении к ним определенного количества сильных кислот или оснований.

Буферные растворы находятся в водах мирового океана, почвенных растворах и живых организмах.

Эти системы выполняют функции регуляторов, поддерживающих активную реакцию среды при определенном значении, необходимом для успешного протекания реакций обмена веществ. Буферные растворы классифицируются на кислотные и основные. Примером первых может быть ацетатная буферная система, вторых — аммонийная. Различают естественные и искусственные буферные растворы. Естественным буферным раствором является кровь, содержащая гидрокарбонатную, фосфатную, белковую, гемоглобиновую и кислотную буферные системы.

Искусственным буферным раствором может быть ацетатный буфер, состоящий из  $CH_3COOH$ . Особенности внутреннего состава и механизма действия буферных систем рассмотрим на примере ацетатной буферной системы: ацетатная кислота/ацетат натрия. В водной среде компоненты буферной системы подвергаются электролитической диссоциации. Ацетат натрия как соль слабой кислоты и сильного основания целиком диссоциирует на ионы.

Наличие анионов в такой буферной смеси зависит от концентрации в ней соли и степени ее диссоциации. Концентрация ионов  $H^+$  в буферной системе прямо пропорциональна концентрации в ней кислоты и обратно пропорциональна содержанию в ней соли этой кислоты. Таким образом, концентрация ионов  $H^+$  в основном буфере прямо пропорциональна концентрации в нем соли и обратно пропорциональна концентрации основания. В лабораторной практике пользуются буферными растворами с заранее известными значениями рН. Итак, приготовление буферных растворов осуществляется при использовании растворов слабой кислоты и ее соли с сильным основанием или слабого основания и его соли с сильной кислотой. Затем, изменяя количественные соотношения компонентов, изготавливают буферные растворы с заданным значением рН. Некоторые интересуются, как осуществляется приготовление раствора. К примеру, необходимо приготовить ацетатный буфер с несколькими значениями рН. Вначале готовят 5М растворы ацетатной кислоты и ацетата натрия. Для приготовления первого раствора берут по 50 мл каждого из компонентов. Руководствуясь формулой, определяют концентрацию ионов  $H^+$  в полученном растворе. Для следующего буферного раствора берут 80 мл раствора кислоты и 20 мл раствора соли, приготовленных ранее. Существует ряд прописей различных буферных растворов, применяемых в химическом анализе и лабораторной практике. Для буферных растворов характерны некоторые свойства. К таковым, в первую очередь, относится буферность – способность сохранять постоянство концентрации ионов  $H^+$  при добавлении в буферный раствор определенного количества сильной кислоты или сильного основания. Например, если к ацетатному буферу добавить небольшое количество хлоридной кислоты, сдвига рН в кислую сторону не произойдет, так как хлоридная кислота вступит в реакцию обменного разложения с солью слабой кислоты. В результате реакции сильная кислота, способная сдвинуть рН в кислую сторону, заменяется слабой кислотой и нейтральной солью. Степень диссоциации раствора слабого электролита при увеличении его концентрации уменьшается, стремится к нулю, и сдвиг рН не происходит.

## ВОДОРОДНЫЙ И ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛИ СРЕДЫ (рН И рОН)

Для удобства оценки характера водной среды используют безразмерную величину - водородный показатель **рН**.

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

Водородный показатель - количественная характеристика кислотности среды, равная отрицательному десятичному логарифму концентрации свободных ионов водорода в растворе:

Иногда для характеристики водной среды наряду с водородным показателем используют гидроксильный показатель рОН:

$$\mathbf{pOH = -lg [OH^-]}$$

В любом водном растворе  $[H^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$  (при 22 °С). Логарифмируя это выражение, получаем:

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

**В нейтральной среде** водородный показатель равен:

$$\mathbf{pH = -lg [H^+] = -lg 10^{-7} = 7,0}$$

**В кислой среде**  $[H^+] > 10^{-7}$ , следовательно, **рН < 7,0**, и чем больше кислотность среды, тем меньше значение рН.

**В щелочной среде**  $[H^+] < 10^{-7}$ , следовательно, **рН > 7,0**, и чем больше основность среды, тем больше значение рН.

В разбавленных водных растворах различных веществ величина рН изменяется от 0 до 14 (см. табл.).

В водных растворах кислот и оснований рН среды зависит от природы и концентрации растворенного вещества. При вычислении рН раствора сильной кислоты или сильного основания необходимо знать молярную концентрацию эквивалента данного вещества и коэффициент активности соответствующего иона ( $\gamma(H^+)$  или  $\gamma(OH^-)$ ) в заданном растворе. Для расчетов используют следующие уравнения:

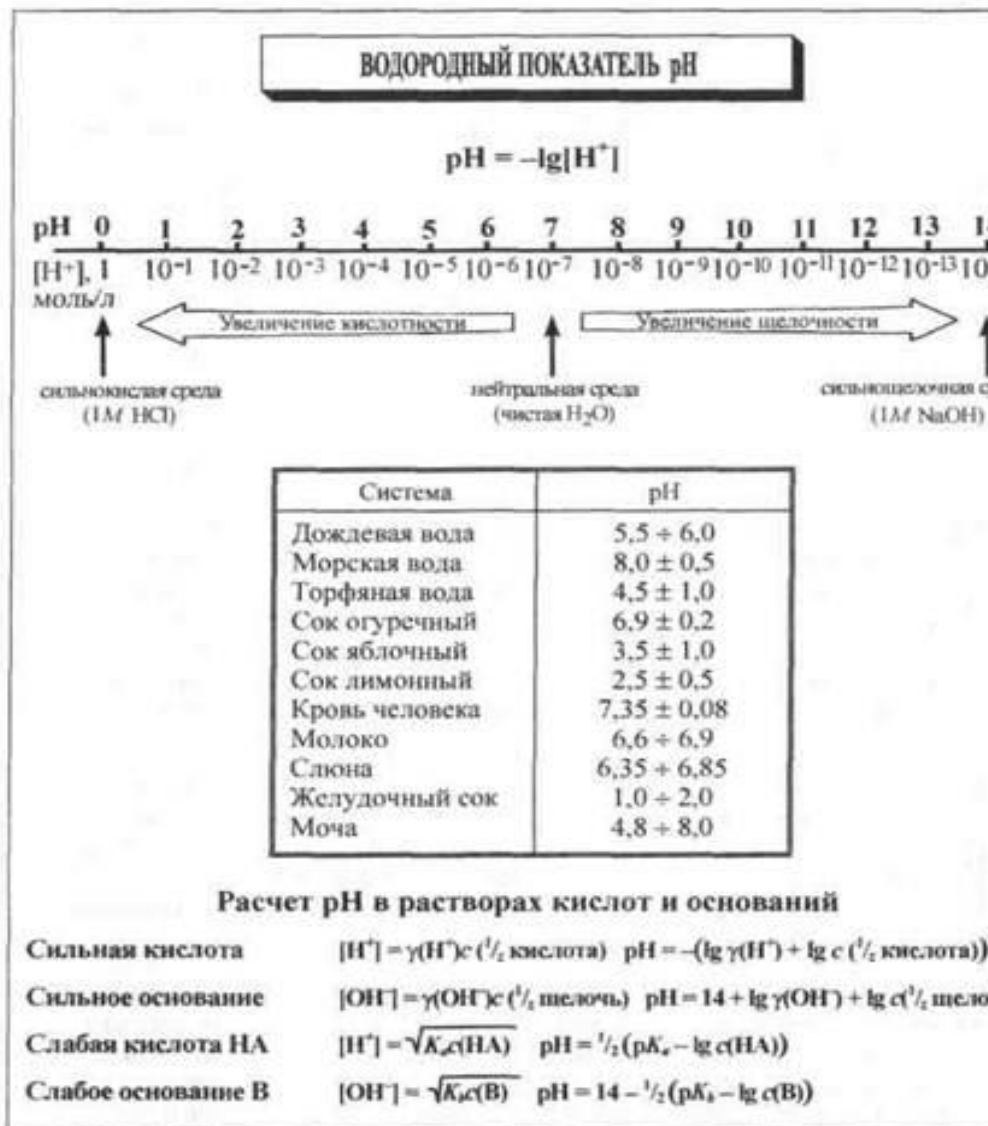
для сильной кислоты  $[H^+] = \gamma(H^+)c$  ( $1/2$  кислоты)  
 $pH = -\lg \gamma(H^+)c$  ( $1/2$  кислоты)

для сильного основания  $[OH^-] = \gamma(OH^-)c$  ( $1/2$  щелочи);  $[H^+] = 10^{-14}/[OH^-]$   
 $pH = 14 + \lg \gamma(OH^-)c$  ( $1/2$  щелочи)

При вычислении pH раствора слабой кислоты или слабого основания необходимо знать молярную концентрацию данного вещества и константу его диссоциации:

для слабой кислоты HA  $[H^+] = \sqrt{K_a c(HA)}$   
 $pH = -\lg [H^+] = 1/2 (pK_a - \lg c(HA))$

для слабого основания B  $[OH^-] = \sqrt{K_b c(B)}$   $[H^+] = 10^{-14}/[OH^-]$   
 $pH = 14 - 1/2 (pK_b - \lg c(B))$



Водородный показатель pH широко используется для характеристики кислотно-основных свойств различных биологических сред. Значение pH среды оказывает влияние на физико-химические свойства и биологическую активность белков и нуклеиновых кислот. Определение pH растворов имеет чрезвычайно важное значение для биологии и сельского хозяйства.

#### Методы определения pH растворов

Для определения pH растворов используют индикаторный или ионометрический метод. Индикаторный метод применяется в том случае, когда необходимо быстро и приблизительно оценить pH исследуемого раствора. Индикаторным методом нельзя определить pH мутных и окрашенных растворов. Ионометрический метод позволяет определить этот показатель с большей точностью (0,01 ед. pH). С помощью этого метода можно определить pH мутных, окрашенных и любых других водных растворов.

Индикаторный метод основан на применении кислотно-основных индикаторов - веществ, изменяющих свою окраску в зависимости от рН раствора. Кислотно-основные индикаторы - это слабые органические кислоты (или основания), у которых цвет нейтральной (неионизованной) и заряженной (ионизованной) форм различен, а диссоциация протекает по уравнению:



Поведение индикатора как слабого электролита подчиняется закономерности влияния общего иона  $\text{H}^+$ . Чем больше концентрация водородных ионов, тем равновесие больше смещено в направлении образования молекул  $\text{HInd}$ , и раствор имеет окраску, соответствующую нейтральной форме индикатора. С уменьшением концентрации  $\text{H}^+$  увеличивается концентрация ионизованной формы, и раствор приобретает окраску ионизованной формы  $\text{Ind}^-$ .

$$\Delta pH = pK$$

Интервал между двумя значениями  $pH$  ( $pH_1 - pH_2 = \Delta pH$ ), в пределах которого в сравнимых количествах (от 1 : 10 до 10 : 1) существуют обе формы индикатора и происходит различимое глазом изменение цвета раствора, называется **интервалом перехода окраски индикатора**:

Положение интервала перехода окраски индикатора на шкале  $pH$  зависит от величины его  $pK_a$ , т. е. от природы индикатора. В интервале перехода окраски от  $pH_1$  до  $pH_2$  для индикатора наблюдается постепенный переход окраски 1 в окраску 2 и наоборот. Количественно оценить величину  $pH$  с помощью данного индикатора можно только в области перехода его окраски (см. табл. 7.3). В других случаях возможна только качественная оценка раствора  $pH < pK_a - 1$  или  $pH > pK_a + 1$ .

Для приблизительной оценки  $pH$  растворов (с точностью до единицы  $pH$ ) применяют универсальный индикатор.

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	$pK_a$	Интервал перехода окраски		
		окраска 1	$pH_1 - pH_2$	окраска 2
Метиловый оранжевый	3,7	Красная	3,1-4,4	Желтая
Метиловый красный	5,1	Красная	4,2-6,3	Желтая
Лакмус	7,0	Красная	6,0-8,0	Синяя
Фенолфталеин	9,2	Бесцветная	8,2-10,0	Малино

**Универсальный индикатор** - это смесь кислотно-основных индикаторов, позволяющая определить значение  $pH$  от 1 до 10.

Универсальный индикатор обычно нанесен на бумагу. Ее смачивают исследуемым раствором и сравнивают полученную окраску с прилагаемой колориметрической шкалой  $pH$ . Этот метод широко используют на практике для быстрого определения  $pH$  растворов.

Ионометрический метод определения  $pH$  основан на измерении потенциала стеклянного электрода, чувствительного к изменению концентрации ионов  $\text{H}^+$  в растворе, милливольтметром-ионометром (разд. 25.6.2). Ионометрический метод позволяет определить водородный показатель с точностью до 0,01  $pH$  и широко используется в практике для точного определения  $pH$  различных сред.

## ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

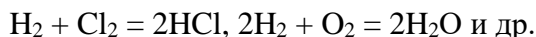
**Химическое равновесие** – состояние химической системы, при котором возможны реакции, идущие с равными скоростями в противоположных направлениях. При химическом равновесии концентрации реагентов, температура и другие параметры системы не изменяются со временем.



## Необратимые и обратимые реакции

Если слить растворы кислоты и щелочи, образуется соль и вода, например,  $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , и если вещества были взяты в нужных пропорциях, раствор имеет нейтральную реакцию и в нем не остается даже следов соляной кислоты и гидроксида натрия. Если попытаться провести реакцию в растворе между образовавшимися веществами – хлоридом натрия и водой, то никаких изменений не обнаружится. В подобных случаях говорят, что реакция кислоты со щелочью необратима, т.е. обратная реакция не идет. Практически необратимы при комнатной температуре очень многие реакции, например,

### Химическое уравнение:



Многие реакции обратимы уже в обычных условиях, это означает, что в заметной степени протекает обратная реакция. Например, если попытаться нейтрализовать щелочью водный раствор очень слабой хлорноватистой кислоты, то окажется, что реакция нейтрализации до конца не идет и раствор имеет сильнощелочную среду. Это означает, что реакция  $\text{HClO} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$  обратима, т.е. продукты этой реакции, реагируя друг с другом, частично переходят в исходные соединения. В результате раствор имеет щелочную реакцию. Обратима реакция образования сложных эфиров (обратная реакция называется омылением):  $\text{RCOON} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$ , многие другие процессы.

Как и многие другие понятия в химии, понятие обратимости во многом условно. Обычно необратимой считают реакцию, после завершения которой концентрации исходных веществ настолько малы, что их не удастся обнаружить (конечно, это зависит от чувствительности методов анализа). При изменении внешних условий (прежде всего температуры и давления) необратимая реакция может стать обратимой и наоборот. Так, при атмосферном давлении и температурах ниже  $1000^\circ\text{C}$  реакцию  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  еще можно считать необратимой, тогда как при температуре  $2500^\circ\text{C}$  и выше вода диссоциирует на водород и кислород примерно на 4%, а при температуре  $3000^\circ\text{C}$  – уже на 20%.

В конце 19 в. немецкий физикохимик Макс Боденштейн (1871–1942) детально изучил процессы образования и термической диссоциации иодоводорода:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ . Изменяя температуру, он мог добиться преимущественного протекания только прямой или только обратной реакции, но в общем случае обе реакции шли одновременно в противоположных направлениях. Подобных примеров множество. Один из самых известных – реакция синтеза аммиака  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ; обратимы и многие другие реакции, например, окисление диоксида серы  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ , реакции органических кислот со спиртами и т.д.

### Скорость реакции и равновесие

Пусть есть обратимая реакция  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ . Если предположить, что прямая и обратная реакция проходят в одну стадию, то скорости этих реакций будут прямо пропорциональны концентрациям реагентов: скорость прямой реакции  $v_1 = k_1[\text{A}][\text{B}]$ , скорость обратной реакции  $v_2 = k_2[\text{C}][\text{D}]$  (квадратными скобками обозначены молярные концентрации реагентов). Видно, что по мере протекания прямой реакции концентрации исходных веществ А и В снижаются, соответственно, уменьшается и скорость прямой реакции. Скорость же обратной реакции, которая в начальный момент равна нулю (нет продуктов С и D), постепенно увеличивается. Рано или поздно наступит момент, когда скорости прямой и обратной реакций сравняются. После этого концентрации всех веществ – А, В, С и D не изменяются со временем. Это значит, что реакция достигла положения равновесия, а неизменяющиеся со временем концентрации веществ называются равновесными. Но, в отличие от механического равновесия, при котором всякое движение прекращается, при химическом равновесии обе реакции – и прямая, и обратная – продолжают идти, однако их скорости равны и поэтому кажется, что никаких изменений в системе не происходит.

Доказать протекание прямой и обратной реакций после достижения равновесия можно множеством способов. Например, если в смесь водорода, азота и аммиака, находящуюся в

положении равновесия, ввести немного изотопа водорода – дейтерия  $D_2$ , то чувствительный анализ сразу обнаружит присутствие атомов дейтерия в молекулах аммиака. И наоборот, если ввести в систему немного дейтерированного аммиака  $NH_2D$ , то дейтерий тут же появится в исходных веществах в виде молекул  $ND$  и  $D_2$ . Другой эффектный опыт был проведен на химическом факультете МГУ. Серебряную пластинку поместили в раствор нитрата серебра, при этом никаких изменений не наблюдалось. Затем в раствор ввели ничтожное количество ионов радиоактивного серебра, после чего серебряная пластинка стала радиоактивной. Эту радиоактивность не могло «смыть» ни споласкивание пластинки водой, ни промывание ее соляной кислотой. Только травление азотной кислотой или механическая обработка поверхности мелкой наждачной бумагой сделало ее неактивной. Объяснить этот эксперимент можно единственным образом: между металлом и раствором непрерывно происходит обмен атомами серебра, т.е. в системе идет обратимая реакция  $Ag(тв) - e^- = Ag^+$ . Поэтому добавление радиоактивных ионов  $Ag^+$  к раствору приводило к их «внедрению» в пластинку в виде электронейтральных, но по-прежнему радиоактивных атомов.

Таким образом, равновесными бывают не только химические реакции между газами или растворами, но и процессы растворения металлов, осадков. Например, твердое вещество быстрее всего растворяется, если его поместить в чистый растворитель, когда система далека от равновесия, в данном случае – от насыщенного раствора. Постепенно скорость растворения снижается, и одновременно увеличивается скорость обратного процесса – перехода вещества из раствора в кристаллический осадок. Когда раствор становится насыщенным, система достигает состояния равновесия, при этом скорости растворения и кристаллизации равны, а масса осадка со временем не меняется.

### Константа равновесия

Важнейший параметр, характеризующий обратимую химическую реакцию – константа равновесия  $K$ . Если записать для рассмотренной обратимой реакции  $A + B \rightleftharpoons C + D$  условие равенства скоростей прямой и обратной реакции в состоянии равновесия –  $k_1[A]_{равн}[B]_{равн} = k_2[C]_{равн}[D]_{равн}$ , откуда  $[C]_{равн}[D]_{равн}/[A]_{равн}[B]_{равн} = k_1/k_2 = K$ , то величина  $K$  называется константой равновесия химической реакции.

Итак, при равновесии отношение концентрации продуктов реакции к произведению концентрации реагентов постоянно, если постоянна температура (константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  и, следовательно, константа равновесия  $K$  зависят от температуры, но не зависят от концентрации реагентов). Если в реакции участвуют несколько молекул исходных веществ и образуется несколько молекул продукта (или продуктов), концентрации веществ в выражении для константы равновесия возводятся в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам. Так для реакции  $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  выражение для константы равновесия записывается в виде  $K = [NH_3]_{равн}^2/[H_2]_{равн}^3[N_2]_{равн}$ . Описанный способ вывода константы равновесия, основанный на скоростях прямой и обратной реакций, в общем случае использовать нельзя, так как для сложных реакций зависимость скорости от концентрации обычно не выражается простым уравнением или вообще неизвестна. Тем не менее, в термодинамике доказывается, что конечная формула для константы равновесия оказывается верной.

Для газообразных соединений вместо концентраций при записи константы равновесия можно использовать давление; очевидно, численное значение константы при этом может измениться, если число газообразных молекул в правой и левой частях уравнения не одинаковы.

Графики, показывающие, как система приближается к равновесию (такие графики называются кинетическими кривыми), приведены на рисунках.

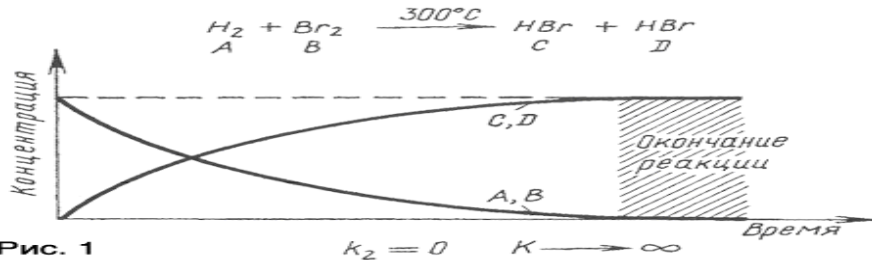
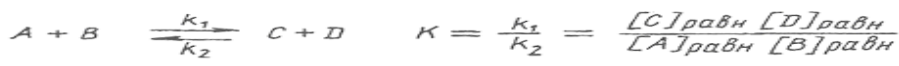


Рис. 1  $k_2 = 0 \quad K \rightarrow \infty$

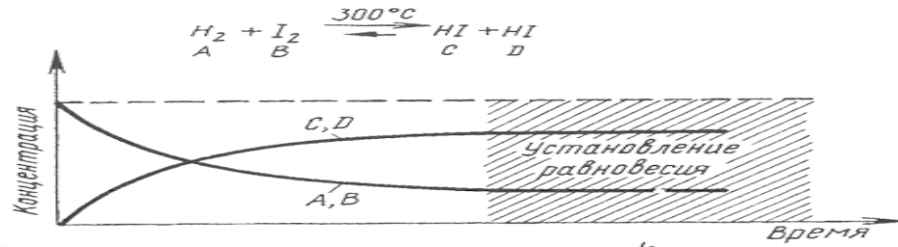


Рис. 2  $k_1 > k_2 \quad K = \frac{k_1}{k_2} > 1$

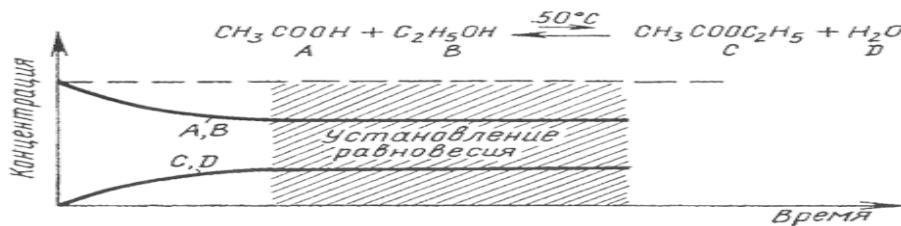


Рис. 3  $k_1 < k_2, \quad K = \frac{k_1}{k_2} < 1$

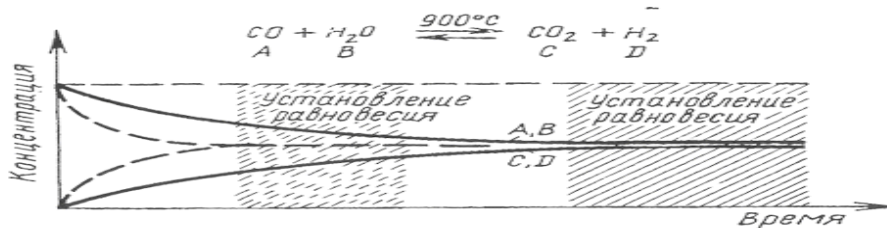


Рис. 4  $k_1 = k_2 \quad K = \frac{k_1}{k_2} = 1$

— без катализатора  
 - - - в присутствии катализатора

1. Пусть реакция необратима. Тогда  $k_2 = 0$ . Примером может служить реакция водорода с бромом при  $300^\circ\text{C}$ . Кинетические кривые показывают изменение концентрации веществ А, В, С, D (в данном случае  $\text{H}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{HBr}$ ) в зависимости от времени. Для простоты предполагается равенство исходных концентраций реагентов  $\text{H}_2$  и  $\text{Br}_2$ . Видно, что концентрации исходных веществ в результате необратимой реакции снижаются до нуля, тогда как сумма концентраций продуктов достигает суммы концентраций реагентов. Видно также, что скорость реакции (крутизна кинетических кривых) максимальна в начале реакции, а после завершения реакции кинетические кривые выходят на горизонтальный участок (скорость реакции равна нулю). Для необратимых реакций константу равновесия не вводят, поскольку она не определена ( $K \rightarrow \infty$ ).

2. Пусть  $k_2 = 0$ , причем  $k_2 < k_1$  и  $K > 1$  (реакция водорода с иодом при  $300^\circ\text{C}$ ). Вначале кинетические кривые почти не отличаются от предыдущего случая, так как скорость обратной реакции мала (мала концентрация продуктов). По мере накопления  $\text{HI}$  скорость обратной реакции возрастает, а прямой – уменьшается. В какой-то момент они сравниваются, после чего концентрации всех веществ уже не изменяются со временем – скорость реакции стала нулевой, хотя реакция не прошла до конца. В данном случае ( $K > 1$ ) до достижения равновесия (заштрихованная часть) прямая реакция успевает пройти на значительную глубину, поэтому в равновесной смеси больше продуктов (С и D), чем исходных веществ А и В – равновесие сдвинуто вправо.

3. Для реакции этерификации уксусной кислоты (А) этанолом (В) при  $50^\circ\text{C}$  константа скорости прямой реакции меньше, чем обратной:  $k_1 < k_2$ , поэтому  $K < 1$ . Это означает, что уже при накоплении небольшого количества продуктов С и D (этилацетата и воды) скорость обратной

реакции становится значительной, так что равновесие наступает, когда в смеси еще много исходных веществ. В этом случае кинетические кривые не пересекаются, а равновесие сдвинуто влево.

4. В сравнительно редком случае, когда константы скорости прямой и обратной реакций равны ( $k_1 = k_2$ ,  $K = 1$ ), для реакции  $A + B = C + D$  при  $[A]_0 = [B]_0$  в равновесной смеси концентрации исходных веществ и продуктов будут одинаковыми и кинетические кривые сольются. Иногда такие условия можно создать соответствующим подбором температуры. Например, для обратимой реакции  $CO + H_2O = H_2 + CO_2$   $K = 1$  при температуре около  $900^\circ C$ . При более высоких температурах константа равновесия для этой реакции меньше 1 (например, при  $1000^\circ C$   $K = 0,61$ ) и равновесие сдвинуто в сторону  $CO$  и  $H_2O$ . При более низких температурах  $K > 1$  (например, при  $700^\circ C$   $K = 1,64$ ) и равновесие сдвинуто в сторону  $CO_2$  и  $H_2$ .

Значение  $K$  может служить характеристикой необратимости реакции в данных условиях. Так, если  $K$  очень велика, это значит, что концентрации продуктов реакции намного превышают концентрации исходных веществ при равновесии, т.е. реакция прошла почти до конца. Например, для реакции  $NiO + H_2 \rightleftharpoons Ni + H_2O$  при  $523 K$  ( $250^\circ C$ )  $K = [H_2O]_{равн}/[H_2]_{равн} = 800$  (концентрации твердых веществ постоянны и в выражение для  $K$  не входят). Следовательно, в замкнутом объеме после достижения равновесия концентрация паров воды будет в 800 раз больше, чем водорода (здесь концентрации можно заменить пропорциональными им давлениями). Итак, эта реакция при указанной температуре проходит почти до конца. А вот для реакции  $WO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons W + 2H_2O$  при той же температуре  $K = ([H_2]_{равн}/[H_2O]_{равн})^2 = 10^{-27}$ , следовательно, диоксид вольфрама практически не восстанавливается водородом при  $500 K$ .

Значения  $K$  для некоторых реакций приведены в таблице 3

Реакция	Температура, °C	$K$
$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$	25	$4 \cdot 10^{31}$
	1270	$5 \cdot 10^8$
$H_2 + I_2(г) \rightleftharpoons 2HI$	800	

Таблица: Значения  $K$  для некоторых реакций

## ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

( С. Аррениус, 1887г. )

1. При растворении в воде (или расплавлении) электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы (подвергаются электролитической диссоциации).

2. Под действием электрического тока катионы (+) двигаются к катоду (-), а анионы (-) – к аноду (+).

3. Электролитическая диссоциация - процесс обратимый (обратная реакция называется моляризацией).

4. Степень электролитической диссоциации ( $a$ ) зависит от природы электролита и растворителя, температуры и концентрации. Она показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы ( $n$ ) к общему числу молекул, введенных в раствор ( $N$ ).

$$a = n / N \qquad 0 < a < 1$$

Механизм электролитической диссоциации ионных веществ

При растворении соединений с ионными связями (например,  $NaCl$ ) процесс гидратации начинается с ориентации диполей воды вокруг всех выступов и граней кристаллов соли.

Ориентируясь вокруг ионов кристаллической решетки, молекулы воды образуют с ними либо водородные, либо донорно-акцепторные связи. При этом процессе выделяется большое количество энергии, которая называется энергией гидратации.

Энергия гидратации, величина которой сравнима с энергией кристаллической решетки, идет на разрушение кристаллической решетки. При этом гидратированные ионы слой за слоем переходят в растворитель и, перемешиваясь с его молекулами, образуют раствор.

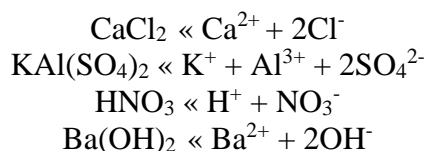
### Механизм электролитической диссоциации полярных веществ

Аналогично диссоциируют и вещества, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи (полярные молекулы). Вокруг каждой полярной молекулы вещества (например, HCl), определенным образом ориентируются диполи воды. В результате взаимодействия с диполями воды полярная молекула еще больше поляризуется и превращается в ионную, далее уже легко образуются свободные гидратированные ионы.

### Электролиты и неэлектролиты

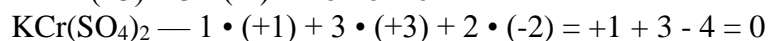
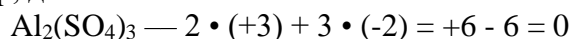
Электролитическая диссоциация веществ, идущая с образованием свободных ионов объясняет электрическую проводимость растворов.

Процесс электролитической диссоциации принято записывать в виде схемы, не раскрывая его механизма и опуская растворитель (H<sub>2</sub>O), хотя он является основным участником.



Из электронейтральности молекул вытекает, что суммарный заряд катионов и анионов должен быть равен нулю.

Например, для



### Сильные электролиты

Это вещества, которые при растворении в воде практически полностью распадаются на ионы. Как правило, к сильным электролитам относятся вещества с ионными или сильно полярными связями: все хорошо растворимые соли, сильные кислоты (HCl, HBr, HI, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) и сильные основания (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>).

В растворе сильного электролита растворённое вещество находится в основном в виде ионов (катионов и анионов); недиссоциированные молекулы практически отсутствуют.

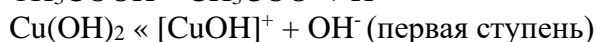
### Слабые электролиты

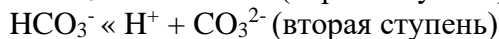
Вещества, частично диссоциирующие на ионы. Растворы слабых электролитов наряду с ионами содержат недиссоциированные молекулы. Слабые электролиты не могут дать большой концентрации ионов в растворе.

К слабым электролитам относятся:

- 1) почти все органические кислоты (CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH и др.);
- 2) некоторые неорганические кислоты (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S и др.);
- 3) почти все малорастворимые в воде соли, основания и гидроксид аммония (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; Cu(OH)<sub>2</sub>; Al(OH)<sub>3</sub>; NH<sub>4</sub>OH);
- 4) вода.

Они плохо (или почти не проводят) электрический ток.





### Неэлектролиты

Вещества, водные растворы и расплавы которых не проводят электрический ток. Они содержат ковалентные неполярные или малополярные связи, которые не распадаются на ионы.

Электрический ток не проводят газы, твердые вещества (неметаллы), органические соединения (сахароза, бензин, спирт).

### Степень диссоциации. Константа диссоциации

Концентрация ионов в растворах зависит от того, насколько полно данный электролит диссоциирует на ионы. В растворах сильных электролитов, диссоциацию которых можно считать полной, концентрацию ионов легко определить по концентрации (с) и составу молекулы электролита (стехиометрическим индексам).

Концентрации ионов в растворах слабых электролитов качественно характеризуют степенью и константой диссоциации.

Степень диссоциации (а) - отношение числа распавшихся на ионы молекул (n) к общему числу растворенных молекул (N):

$$a = n / N$$

и выражается в долях единицы или в % (а = 0,3 – условная граница деления на сильные и слабые электролиты).

Пример:

Определите мольную концентрацию катионов и анионов в 0,01 М растворах KBr, NH<sub>4</sub>OH, Ba(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>COOH. Степень диссоциации слабых электролитов а = 0,3.

Решение:

KBr, Ba(OH)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - сильные электролиты, диссоциирующие полностью (а = 1) KBr  $\ll$  K<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup>  
[K<sup>+</sup>] = [Br<sup>-</sup>] = 0,01 М



$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,01 \text{ М}$$

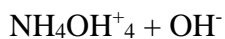
$$[\text{OH}^-] = 0,02 \text{ М}$$



$$[\text{H}^+] = 0,02 \text{ М}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ М}$$

NH<sub>4</sub>OH и CH<sub>3</sub>COOH – слабые электролиты (а = 0,3)



$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0,3 \cdot 0,01 = 0,003 \text{ М}$$



$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,3 \cdot 0,01 = 0,003 \text{ М}$$

Степень диссоциации зависит от концентрации раствора слабого электролита. При разбавлении водой степень диссоциации всегда увеличивается, т.к. увеличивается число молекул растворителя (H<sub>2</sub>O) на одну молекулу растворенного вещества. По принципу Ле Шателье равновесие электролитической диссоциации в этом случае должно сместиться в направлении образования продуктов, т.е. гидратированных ионов.

Степень электролитической диссоциации зависит от температуры раствора. Обычно при увеличении температуры степень диссоциации растет, т.к. активируются связи в молекулах, они становятся более подвижными и легче ионизируются. Концентрацию ионов в растворе слабого электролита можно рассчитать, зная степень диссоциации  $\alpha$  и исходную концентрацию вещества  $c$  в растворе.

Пример:

Определите концентрацию недиссоциированных молекул и ионов в 0,1 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , если степень диссоциации равна 0,01.

Решение:

Концентрации молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$ , которые к моменту равновесия распадутся на ионы, будет равна  $\alpha c$ . Концентрация ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$  будет равна концентрации продиссоциированных молекул и равна  $\alpha c$  (в соответствии с уравнением электролитической диссоциации)

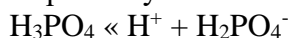
$$\begin{aligned}[\text{N}^+\text{H}_4] &= [\text{OH}]^- = \alpha c = 0,01 \cdot 0,1 = 0,001 \text{ моль/л} \\ [\text{NH}_4\text{OH}] &= c - \alpha c = 0,1 - 0,001 = 0,099 \text{ моль/л}\end{aligned}$$

Константа диссоциации ( $K_D$ ) - отношение произведения равновесных концентраций ионов в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов к концентрации недиссоциированных молекул.

Она является константой равновесия процесса электролитической диссоциации; характеризует способность вещества распадаться на ионы: чем выше  $K_D$ , тем больше концентрация ионов в растворе.

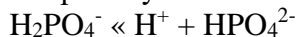
Диссоциации слабых многоосновных кислот или многокислотных оснований протекают по ступеням, соответственно для каждой ступени существует своя константа диссоциации:

Первая ступень:



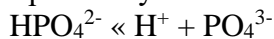
$$K_{D1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,1 \cdot 10^{-3}$$

Вторая ступень:



$$K_{D2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

Третья ступень:

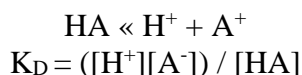


$$K_{D3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 5,0 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{D1} > K_{D2} > K_{D3}$$

Пример:

Получите уравнение, связывающее степень электролитической диссоциации слабого электролита ( $\alpha$ ) с константой диссоциации (закон разбавления Оствальда) для слабой одноосновной кислоты  $\text{HA}$ .



Если общую концентрацию слабого электролита обозначить  $c$ , то равновесные концентрации  $\text{H}^+$  и  $\text{A}^-$  равны  $\alpha c$ , а концентрация недиссоциированных молекул  $\text{HA}$  -  $(c - \alpha c) = c(1 - \alpha)$

$$K_D = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha c}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

В случае очень слабых электролитов ( $\alpha \ll 0,01$ )

$$K_D = c \cdot \alpha^2 \text{ или } \alpha = \sqrt{K_D / c}$$

Пример:

Вычислите степень диссоциации уксусной кислоты и концентрацию ионов  $H^+$  в 0,1 М растворе, если  $K_D(CH_3COOH) = 1,85 \cdot 10^{-5}$

Решение:

Воспользуемся законом разбавления Оствальда

$$(K_D / c) = \sqrt{((1,85 \cdot 10^{-5}) / 0,1)} = 0,0136 \text{ или } \alpha = 1,36\%$$

$$[H^+] = \alpha \cdot c = 0,0136 \cdot 0,1 \text{ моль/л}$$

## ОСНОВНЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Как и в любом измерении, в результатах аналитического определения всегда содержится некоторая погрешность. Оценка погрешности результата является частью анализа, а сама погрешность— его очень важной характеристикой. В связи с этим рассмотрение основных методов анализа включает и их метрологические характеристики.

В настоящее время одним из важнейших этапов газохроматографического метода является подготовка пробы для последующего анализа. Рациональное использование методов подготовки пробы позволяет существенно улучшить основные характеристики аналитического определения, а именно 1) расширить область применения метода, 2) существенно (в 10—10 раз) повысить чувствительность, 3) улучшить метрологические характеристики определения.

Перед расчетом основных метрологических характеристик результата химического анализа методами математической статистики систематические погрешности должны соответствовать существующим стандартам на методы испытаний нефтепродуктов, разработанным в основном до внедрения в народное хозяйство стандартов Государственной системы обеспечения единства измерений.

В качестве нормируемых характеристик точности анализов по стандартам на методы испытаний нефтепродуктов выбирается либо величина допустимого расхождения между результатами отдельных параллельных наблюдений, либо величина допустимого расхождения между результатами наблюдений и результатом измерений, за который принимается среднее из двух или трех наблюдений. Подобный подход к нормированию точности характеризуется существенной корреляционной зависимостью погрешности результата измерений от погрешности отдельного наблюдения. Согласование метрологических характеристик методов испытаний нефтепродуктов и систем контроля и управления технологическими процессами, в которых применяются результаты испытаний, не представляется возможным.

Физико-химические и физические методы анализа применяют для количественного определения элементов в широких пределах относительных содержаний основных (100—1 %), неосновных (1,0—0,01 %) и следовых (< 0,01 % или < 100 ppm) компонентов. При выборе и описании метода или методики анализа решающее значение имеют метрологические (интервал определяемых содержаний, правильность, воспроизводимость, сходимости) и аналитические (коэффициент чувствительности, селективность, продолжительность, производительность) характеристики.

Обязательными метрологическими характеристиками методик количественного определения микроконцентраций элементов являются также нижняя граница определяемых содержаний, предел обнаружения или предел определения.

Одной из основных метрологических характеристик метода определения микропримесей является воспроизводимость результатов анализа. Оценка воспроизводимости результатов определения микропримесей существенно отличается от оценок макроаналитических методов.



Одна из основных метрологических задач в газовом анализе состоит в построении градуировочной характеристики аналитического устройства, позволяющей находить искомое содержание компонента с незначительной (или допустимой) систематической составляющей погрешности. Наиболее прямое и надежное решение задачи состоит в использовании адекватных стандартных образцов (А О), т.е. образцов, обеспечивающих интенсивность аналитического сигнала, равную ее величине и в анализируемом образце при условии равенства содержаний определяемого компонента в них в заданном диапазоне и одинаковых условиях измерений. Очевидно, идеальные А О — это образцы, идентичные по составу анализируемому газу. Однако применительно к анализу неорганических газов, особенно сложных газовых смесей неизвестного и неконтролируемо изменяющегося состава, а также газов высокой чистоты, такой путь по ряду обстоятельств либо затруднителен, либо вовсе невозможен. Не меньшую, а во многих случаях — главную роль играют стандартные образцы, неадекватные относительно величины аналитического сигнала (НСО). Именно с их применением в большинстве случаев связывается развитие современных методов анализа неорганических газов.

Быстрое развитие кулонометрии вызвано ее преимуществами по сравнению с гравиметрией и обычной титриметрией: отсутствие необходимости применения стандартных растворов, сокращение затрат и времени на подготовительные операции, возможность выполнения анализа без предварительной градуировки прибора по стандартным образцам и проведения разнообразных и многократных определений, во многих случаях даже в одной и той же порции испытуемого раствора. Всем видам кулонометрического метода свойственны высокие метрологические характеристики (малая погрешность анализа, высокая правильность, воспроизводимость, селективность и др.). Эти характеристики метода главным образом зависят от точности определения момента завершения основной контролируемой электрохимической и химической реакции, а также способа измерения количества электричества.

Качественное решение некоторых задач современной науки и техники зависит от уровня разработки метрологических основ инфракрасных абсорбционных методов анализа газов. Непосредственный экспериментальный путь исследования метрологических характеристик инфракрасных газоанализаторов по ряду причин практически не давал возможности выбирать оптимальные основные параметры приборов, которые должны определяться из условия минимума суммарной погрешности газоанализаторов или, что является часто более правильным, — из условия максимума информационной пропускной способности приборов.

Лампы с полым катодом благодаря высокой интенсивности излучения, малой ширине линий, хорошим метрологическим характеристикам (отношению сигнал/шум) являются основным источником резонансного излучения света в атомно-абсорбционном и атомно-флуоресцентном методах анализа.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧНОСТИ, ПРАВИЛЬНОСТИ АНАЛИЗА

**Точность результатов анализа**, полученных с использованием этого метода, определяется в первую очередь правильностью выбора исходной математической модели, отображающей исследуемый объект, а точность численных значений оптимизируемых параметров и затрат зависит от точности задания исходных данных.

**Точность результата анализа** в этом случае понижается.

**Точность результатов анализа** [1,5.] Нужно иметь в виду, что при тщательном выполнении повторных аналитических определений каким-либо общепринятым методом должна наблюдаться хорошая воспроизводимость результатов анализа. Если же не удается каждый раз получать достаточно близкие друг к другу результаты, то это указывает на какую-то ошибку, допущенную при выполнении аналитических операций или вследствие несоблюдения условий определения. Причиной невоспроизводимости результатов анализа часто бывают посторонние вещества, присутствие которых не предусмотрено ходом анализа, или неточное соблюдение условий нагревания, охлаждения, перемешивания.

**Точность результатов анализа** растет с увеличением числа испытаний, но при этом возрастают и затраты машинного времени.

**Точность результатов анализа** [1,5.] Нужно иметь в виду, что при тщательном выполнении повторных аналитических определений каким-либо общепринятым методом должна наблюдаться хорошая воспроизводимость результатов анализа. Если же не удается каждый раз получать достаточно близкие друг к другу результаты, то это указывает на какую-то ошибку, допущенную при выполнении аналитических операций или вследствие несоблюдения условий определения. Причиной невоспроизводимости результатов анализа часто бывают посторонние вещества, присутствие которых не предусмотрено ходом анализа, или неточное соблюдение условий нагревания, охлаждения, перемешивания.

**Точность результатов анализов** определяется заданными условиями.

**Точность результата анализа** в значительной степени зависит от выбора промывной жидкости и ее количества. Если осадок слегка растворяется в воде, его следует промывать дистиллированной водой, в которую прибавляют вещество, содержащее ион, одноименный с ионом осадка. Если растворимость осадка в горячей жидкости незначительна, то для промывания осадка пользуются ею, так как горячие жидкости быстрее фильтруются и растворимость посторонних примесей обычно с повышением температуры увеличивается. В случае когда осадок при промывании может перейти в коллоидное состояние, его промывают водой, добавляя в нее электролит, который способствует коагуляции (свертыванию) коллоида. В этих случаях применяют электролит, легко удаляемый при прокаливании осадка. Например, осадок  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  промывают разбавленным раствором аммиака.

**Точность результата анализа** в значительной степени зависит от выбора промывной жидкости и ее количества. Если осадок слегка растворяется в воде, его следует промывать дистиллированной водой, в которую прибавляют вещество, содержащее ион, одноименный с ионом осадка. Если растворимость осадка в горячей воде незначительна, то для промывания осадка пользуются ею, так как горячие жидкости быстрее фильтруются и растворимость примесей обычно с повышением температуры увеличивается. В случае, когда осадок при промывании может перейти в коллоидное состояние, его промывают водой с прибавлением электролита, который способствует коагуляции (свертыванию) коллоида.

**Точность результата анализа** в этом случае понижается.

**Точность результатов анализа** определяется точностью измерительных приборов, точностью метода и тщательностью проведенного эксперимента. Достоверность результатов анализа должна быть видна уже из записи: например, если измерение давления пара проведено с точностью 0,5 мм, не нужно записывать результаты измерений с точностью до 0,0001 мм.

**Точность результата анализа** в значительной степени зависит от выбора промывной жидкости и ее количества. Если осадок слегка растворяется в воде, его следует промывать дистиллированной водой, в которую прибавляют вещество, содержащее ион, одноименный с ионом осадка. Если растворимость осадка в горячей воде незначительна, то для промывания осадка пользуются ею, так как горячие жидкости быстрее фильтруются и растворимость примесей обычно с повышением температуры увеличивается. В случае, когда осадок при промывании может перейти в коллоидное состояние, его промывают водой с прибавлением электролита, который способствует коагуляции (свертыванию) коллоида.

**Точность результатов анализов**, которая может быть обеспечена при технологическом контроле, должна определяться при стандартизации содержания компонента в веществах, подвергаемых массовому аналитическому контролю путем выборочного оценивания реально обеспечиваемой точности результатов анализов с изучением всех составляющих общей погрешности и учетом наиболее существенных; при стандартизации содержания компонента в веществах, еще не подвергавшихся массовым анализам, - путем - оценивания точности результатов анализов, выполнявшихся при эксплуатации опытных или полупромышленных установок (агрегатов), или реально обеспечиваемой точности результатов массовых технологических анализов сходных объектов с учетом всех существенных частных погрешностей и обеспечением типичности и представительности выборок (о расчетах - см. разд.

**Точность результатов анализа электромеханических процессов** определяется степенью идеализации их математического описания, точностью используемых исходных данных, техническими средствами анализа.

*Точность результатов анализа минеральной части почв* оценивается по величине суммы процентного содержания входящих в минеральную часть окислов ( вычисленных на сухую навеску), вместе с величиной потери от прокаливании.

## ПОГРЕШНОСТЬ СИСТЕМАТИЧЕСКАЯ И СЛУЧАЙНАЯ

Любая процедура измерения вне зависимости от условий, в которых она проводится, сопряжена с погрешностями. Они представляют собой отклонения, искажающие представление о реальном значении величины. Источники погрешностей Отклонения возникают по самым разным причинам. К основным следует отнести: Несовершенство конструкций измерительных средств или неточность их изготовления. Несоблюдение правил при проведении процедуры. Человеческий фактор. Несовершенство методов и пр. Классификация отклонений

В процессе измерения могут возникать систематические и случайные погрешности. Систематические отклонения классифицируют по разным основаниям. В частности, в зависимости от характера проявления, их разделяют на периодические, постоянные и прогрессивные погрешности. Также могут появиться грубые погрешности или промахи. Они возникают вследствие: Ошибок специалиста. Внезапного изменения условий измерения. Неисправности оборудования и пр. Систематические погрешности Эти отклонения, как правило, можно изучить до начала измерения. Такие показатели остаются постоянными или изменяются закономерно при повторных измерениях одной величины.

Результат исследования может корректироваться путем внесения поправок, если числовое значение отклонения известно, или с помощью таких измерительных средств, которые позволяют исключить влияние этих погрешностей без определения их значения. При повторных измерениях действуют определенные законы, в соответствии с которыми изменяются значения систематических погрешностей. Эти отклонения можно иногда определить экспериментально. Соответственно, результат можно уточнить путем поправки. Характер проявления Как говорилось выше, по этому признаку выделяют три группы систематических погрешностей. Это: Постоянные отклонения. К ним относят такие погрешности, которые на протяжении всего процесса измерения сохраняют свою величину. К примеру, если для определения какого-то показателя специалист использует шкалу прибора, градуировка которой имеет погрешность, то ее величина переносится на все результаты эксперимента. Прогрессивные отклонения. Такие погрешности убывают или возрастают в ходе измерений. К ним относят, к примеру, отклонения, появляющиеся в результате износа контактирующих элементов измерительных средств, постепенное уменьшение напряжения токового источника, от которого питается измерительная цепь, и пр. Периодические погрешности. Их значения определяются периодической функцией времени либо функцией перемещения указателя на приборе, используемом для измерения. Они возникают в индикаторах с круговой шкалой и стрелками.

Показатели отклонений могут изменяться за счет одновременного влияния нескольких систематических погрешностей. Это проявляется, например, при измерении температуры. Другие виды К систематическим отклонения относят также: Теоретические погрешности. Их еще называют погрешностями измерительного метода. Инструментальные погрешности. Отклонения, возникающие вследствие неправильного расположения измерительного прибора. Личные погрешности. Отклонения, обусловленные влиянием внешних факторов.

Инструментальные погрешности к ним относят отклонения, обусловленные свойствами используемых измерительных средств. К примеру, равноплечие весы идеально равноплечими быть не могут. Отклонения возникают также вследствие трения сочленений подвижных элементов измерительных устройств. Они могут возникать из-за износа оборудования. Показатель износа, соответственно, будет зависеть от интенсивности эксплуатации прибора. Погрешность результата правильность показаний некоторых измерительных средств зависит от положения их подвижных элементов относительно неподвижных. Речь, в частности, о таких приборах, как равноплечие весы, средства, частью конструкции которых является маятник или иные подвижные подвешенные детали. При отклонении прибора от правильного положения смещается точка отсчета и возникает погрешность результата.

Для предупреждения ее появления при установке приборов используются специальные устройства: уровни, отвесы и пр. Влияние внешних факторов Температура, влажность, давление

воздуха являются внешними условиями, влекущими появление погрешностей при изменении их величин. Если показатели тех или иных факторов выходят за рамки заданных границ, то могут возникнуть и дополнительные отклонения. Погрешности измерительного метода они могут возникать в случае, когда между измеряемым свойством или явлением и принципом работы измерительного прибора отсутствует теоретически доказанная зависимость. Погрешность метода обуславливается допущениями или упрощениями при применении эмпирических зависимостей и формул. Такая ситуация возникает, к примеру, при измерении твердости металлов разными способами: методами Бринелля, Роквелла, Виккерса и т. д. В каждом из них заданы свои условные единицы. Перевод результатов осуществляется приближенно. Субъективные отклонения Личные погрешности обуславливаются индивидуальными свойствами человека. Они, в свою очередь, связаны с особенностями организма, укоренившимися навыками (зачастую неправильными). К примеру, у всех людей разная скорость реакции на сигнал: на звук она варьируется в пределах 0,082-0,195 с., а на свет – 0,15-0,225 с.

Наибольшую опасность в этих ситуациях представляют отклонения, которые остаются невыявленными и о наличии которых специалисты даже не подозревают. Такие погрешности становились причиной неверных научных выводов, установления ложных законов физики, несовершенных конструкций измерительных средств, брака в производстве. Систематические погрешности необходимо выявить и исключить либо учесть при измерении. Способы исключения и учета отклонения разделяют на несколько групп: Устранение источников отклонений до начала процедуры измерения (профилактика).

Исключение погрешностей в ходе процесса (экспериментальные методы). Внесение поправок в результаты измерения. В этом случае погрешности исключаются методом вычисления. Оценка пределов систематических погрешностей, если их исключение невозможно. Устранение источников

Профилактические мероприятия перед началом измерения считаются наиболее рациональным способом исключения погрешностей. В этом случае специалист частично или полностью освобождается от необходимости выявлять и устранять отклонения в ходе измерения. К наиболее эффективным профилактическим мероприятиям относятся: Регулирование или ремонт измерительных средств. Необходимость в проведении этих мероприятий определяется при проверке. Корректировка установки прибора. Для предотвращения смещения точки отсчета, перекосов и прочих негативных явлений используются отвесы и прочие приспособления. Для устранения погрешностей, возникающих вследствие влияния внешних факторов, можно удалить непосредственный их источник или обеспечить защиту измерительного прибора от воздействия. Исключение погрешностей в ходе экспериментов предполагает обычно проведение повторного измерения. В этой связи, описанные выше способы целесообразнее применять при работе со стабильными явлениями, показателями и пр. Внесение поправок в результаты Этот способ исключения систематических погрешностей предполагает исправление результата измерения путем вычисления. Самым распространенным вариантом внесения поправок считается алгебраическое суммирование результата и самой поправки (с учетом знака). Ее числовое значение равно систематическому отклонению, а знак – противоположен. Таким способом исключается аддитивное отклонение. В отдельных случаях систематическую погрешность можно исключить посредством умножения показателя, полученного в результате измерения, на поправочный коэффициент. Его значение приближается к единице (больше или меньше ее).

Поправочным коэффициентом целесообразно пользоваться при необходимости исключить мультипликативную погрешность. Оценка пределов отклонения Она производится, когда исключить систематические погрешности на практике невозможно. Такое явление имеет место, если отклонения изучены недостаточно или изучены, но не могут использоваться для корректировки результата. Последнее характерно для интегрирующих измерительных средств (счетчиков). Случайные погрешности при повторном измерении постоянного физического показателя в одних и тех же условиях зачастую результаты незначительно отличаются. При этом отклонения между величинами не являются систематическими, не подчиняются каким-либо закономерностям. Такие погрешности принято именовать случайными. Отклонения возникают при одновременном воздействии на процесс (объект, измерительное средство, специалиста и пр.) ряда факторов. Каждый источник может незначительно влиять на результат, но их совокупное воздействие приведет к значительному отклонению от действительного показателя измеряемого

объекта. Источники воздействия по-разному проявляют себя в тот или иной временной промежуток.

При этом они действуют обособленно друг от друга, не имея какой-либо закономерной связи. Это приводит к различиям по знаку и размеру расхождений в результатах измерений. Они изменяются без какой-либо связи как с прежними, так и с последующими величинами. Соответственно, каким-либо образом их учесть невозможно. В рамках теории вероятности используются математические методы, позволяющие изучать свойства случайных явлений в их больших совокупностях. В ходе развития измерительной техники и метрологии было установлено, что они полностью соответствуют задаче исследования случайных отклонений. Во многих случаях результаты, получаемые с их помощью, согласуются с данными, полученными опытным путем. В теории вероятности случайным считается такое событие, наступление которого однозначно предугадать невозможно. Другими словами, в определенной совокупности условий это событие может наступить, а может и не наступить. При применении этого определения к сфере измерений можно говорить о том, что при выполнении повторных экспериментов с некоторым физическим показателем в одних и тех же условиях каждый из вероятных незначительных источников случайного изменения результатов может либо появиться, либо не появиться. Следовательно, отклонения становятся непредсказуемыми и по своей величине, и по знаку.

Учитывая вышесказанное, можно дать следующее определение случайным погрешностям: это такие отклонения, которые изменяются от одного измерения к другому, не поддаются непосредственному учету в связи с хаотическим изменением, обусловлены одновременным влиянием на результат нескольких факторов, обособленных друг от друга. Наличие случайных погрешностей, в отличие от систематических, достаточно легко обнаруживается при повторном измерении.

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ВЕЩЕСТВА И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Методы количественного анализа заключаются в определении количественного состава соединения или его содержания в смеси.

В количественном анализе используются те же методы, что и в качественном анализе: *химические, физико-химические, физические.*

*Химические методы* (основаны на применении химических реакций):

1. Гравиметрический анализ (весовой)
2. Титриметрический анализ (объемный):

- Метод нейтрализации
- Метод комплексообразования
- Метод осаждения
- Метод оксидиметрии

*Физико-химические методы* (основаны на изменении физических свойств реакционной системы, происходящих в ходе химической реакции):

- Рефрактометрия
- Поляриметрия
- Колориметрия
- Хроматография

*Физические* (основаны на измерении физических свойств веществ - преломление светового луча в растворе, оптических спектров и т.д.; *химическая реакция при этом не проводится*):

- Люминесцентный
- Спектральный анализ

Окончательный результат анализа находят, вычисляя его по данным взвешивания или измерения объемов, полученным при выполнении анализа.

Вычисление результатов анализа является неотъемлемой составной частью анализа, как и любая другая операция.

Вычисления в количественном анализе могут быть *точными* и *ориентировочными* (приближенными).

К точным вычислениям относятся вычисления окончательного результата анализов, которые должны проводиться с точностью, соответствующей точности выполнения анализа. В большинстве случаев полученные результаты (массы или объемы) представляют собой числа с четырьмя знаками после запятой (например, 2.5662). С точностью до четырех знаков после запятой проводят и взвешивание на аналитических весах.

При анализе приходится проводить помимо точных и *ориентировочные* вычисления, не требующие большой точности (например, расчет наиболее выгодной навески вещества и т.д.). В этом случае данные округляют до десятых или сотых долей единицы (один или два знака после запятой) – 0,2; 4,56 и т.д. С точностью до десятых или сотых долей единицы проводят взвешивание на теххимических весах.

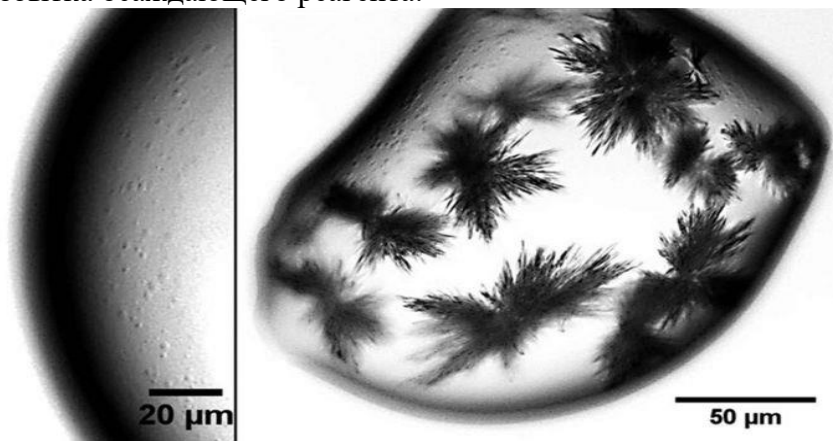
## МЕТОДЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ВИДЫ ОСАДКОВ В ГРАВИМЕТРИИ

Одним из самых доступных методов исследования веществ в аналитической химии является гравиметрия. Главное, на чем основан гравиметрический метод анализа, это точное измерение массы определяемого соединения, выделенного как вещество с известным составом или же в элементарном виде. Для этого используют испарение, отгонку, сублимацию или осаждение.

### Суть метода

Гравиметрия имеет важное значение для количественного анализа. Гравиметрический метод заключается в определении массы некоторого компонента в образце, подвергнутом анализу. Для этого производят точное взвешивание вещества в устойчивой конечной форме, в которую переведен измеряемый компонент. Его должно быть можно легко отделить и взвесить.

Чаще всего используют в качестве растворителя в гравиметрическом методе анализа воду. И для того чтобы выделить максимальное количество определяемого соединения, полученный осадок должен обладать минимальной растворимостью в ней. Поскольку растворимость соли связана с константой равновесия процесса, то снизить ее можно добавлением в раствор стехиометрического избытка осаждающего реагента.



### Достоинства и недостатки

Гравиметрический метод анализа, как и все другие методы исследования веществ, имеет свои плюсы и минусы. Отличает его в первую очередь высокая точность определения массы вещества в анализируемой пробе. Кроме того, для проведения исследования не требуется сложное оборудование, и оно может быть проведено практически в каждой лаборатории. Также немаловажным является тот факт, что для анализа не нужно проводить калибровку приборов и готовить серию стандартных растворов.

Основным минусом гравиметрии является длительность проведения анализа. Дополняет его необходимость проверки качества весовой формы. Так, она не должна содержать примесей, и ее состав должен быть известен достоверно.

Все эти преимущества и недостатки гравиметрического метода анализа обуславливают тот факт, что применяют его сравнительно редко, в крайней необходимости. Например, его применяют для контроля результатов в сомнительных случаях.

### Принципы метода

Гравиметрический анализ базируется на трех фундаментальных законах химии. К ним относятся:

1. Закон сохранения массы: масса реагентов равна массе продуктов реакции.
2. Закон постоянства состава: количественный состав химически чистых веществ не зависит от способа их получения.
3. Закон эквивалентов: объемы растворов двух разных веществ, реагирующих друг с другом без остатка, обратно пропорциональны нормальностям этих растворов, или  $V_1/V_2=C_{н2}/C_{н1}$ , или  $V_1 \cdot C_{н1}=V_2 \cdot C_{н2}$ , где  $C_{н1}$  и  $C_{н2}$  — нормальности первого и второго растворов;  $V_1$  и  $V_2$  — объемы первого и второго растворов.

### Области применения

Несмотря на то что гравиметрический метод количественного анализа применяется не так уж и часто, он является незаменимым в ряде случаев:

- для нахождения атомных масс;
- при определении гигроскопической влаги и кристаллизационной воды;
- для нахождения количественного содержания в образцах сульфат-ионов,  $SiO_2$ , щелочных и щелочноземельных металлов;
- для установления химического состава синтезированных веществ.



### Типы весовых определений

Поскольку в ходе гравиметрического метода анализа происходит неоднократное измерение массы, весовые определения принято делить на три типа. К первому относят те, в ходе которых определяемую часть количественно выделяют из анализируемого образца и взвешивают. Например, определение содержания золы в каменном угле (зольности).

Второй тип требует удаления определяемой составной части и взвешивания остатка. Таким способом измеряется влажность материалов гравиметрическим методом анализа. Сущность метода состоит во взвешивании образца до и после прокаливании (или высушивания).

Третий тип наиболее сложен, поскольку требует количественного связывания измеряемого компонента в химическое вещество, которое можно выделить и взвесить. В этом случае анализируемое соединение существует в двух формах:

- гравиметрической - соединения, в виде которого исследуемую часть взвешивают;
- осаждаемой - соединения, в виде которого исследуемая часть осаждается.

### Виды гравиметрии

Характеристику гравиметрическому методу анализа можно давать по различным признакам. Так, по типу лежащей в его основе химической реакции могут идти процессы разложения, замещения, обмена или образования комплексов.

По способу получения осадка и его отделения гравиметрические методы делят на:

- Методы осаждения. Изучаемый компонент раствора вступает в реакцию с осадителем и образует малорастворимый продукт, который отделяют, промывают, высушивают и взвешивают.

- Методы отгонки. Изучаемый компонент отделяют от анализируемой пробы, переведя его в газообразное состояние, и измеряют массу вещества после отгонки или массу остатка.
- Термогравиметрические методы. Сущность этого метода гравиметрического анализа заключается в измерении массы определяемого вещества при нагревании. Он требует специального прибора - дериватографа, который способен непрерывно записывать изменение массы вещества в процессе нагрева.
- Методы выделения. Изучаемый компонент выделяют из раствора, например, электролизом на электроде, который взвешивают до и после проведения погружения в раствор.



### **Взвешивание**

Первой из основных операций гравиметрического метода анализа является взятие навески. Погрешность аналитических весов, которые используются для данной процедуры, должна быть не менее 0,0001 г. Для того чтобы взять точную навеску, нужно воспользоваться одним из двух методов.

1. Взвесить на аналитических весах чистый сухой бюкс (или другую подходящую химическую посуду), а затем, поместив ее на технические веса, насыпать в него анализируемое вещество с точностью 0,01 г. После этого наполненный бюкс повторно взвесить на аналитических весах. Разница в весовых значениях пустого и полного бюкса даст массу навески. Чтобы перенести исследуемое вещество в стакан, сначала его осторожно высыпают, а затем смывают из промывалки растворителем частицы, оставшиеся на стенках бюкса.

2. Пустой и наполненный анализируемым веществом бюкс взвешивают на технических весах. Затем наполненный бюкс взвешивают на аналитических весах. После этого пересыпают вещество в химический стакан или колбу и взвешивают пустой бюкс на аналитических весах. Массу навески находят по разности двух взвешиваний на аналитических весах.

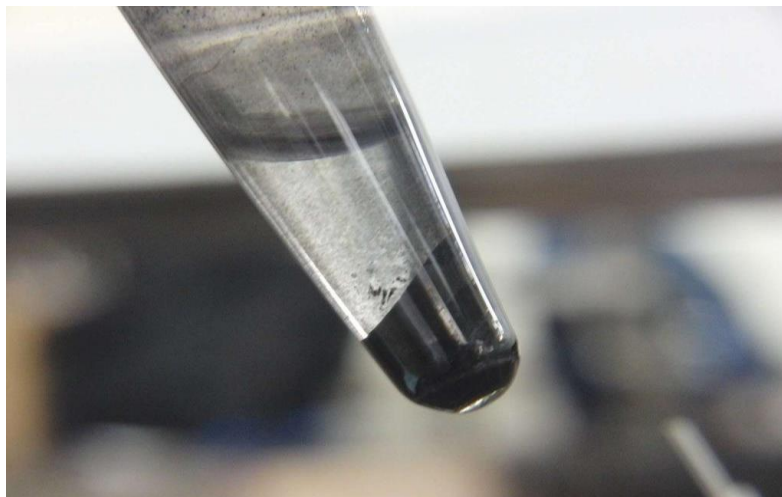
### **Растворение**

Выбор растворителя является одним из важных этапов гравиметрического метода анализа. Вода в данном случае не является единственно верным решением. Основным условием здесь следует назвать максимально возможное растворение, а для этого необходимо основываться на химическом составе исследуемой пробы. Нередко для этих целей применяют неорганические кислоты или их смеси, а также растворы щелочей. Так, металлы и их сплавы, оксиды, сульфиды и другие соли чаще всего растворяют в концентрированных или разбавленных кислотах.

Сам процесс растворения навески ведут в химическом стакане подходящего объема. Важно не допустить потерь вещества, которые могут происходить при разбрызгивании раствора из-за чрезмерно активной реакции или выделения пузырьков газа. Растворитель следует добавлять постепенно, малыми порциями, вливая его по внутренней стенке стакана. Порой для ускорения процесса растворения содержимое стакана нагревают.

В некоторых случаях вещества невозможно перевести в раствор с использованием жидких реагентов. Тогда прибегают к использованию плавней, с которыми исследуемый образец сплавляют перед растворением.





### **Осаждение**

Эта стадия является отражением сущности метода гравиметрического анализа. Кратко метод осаждения можно описать как химическую реакцию, сопровождающуюся образованием нерастворимого вещества. В качестве осадителей применяют как неорганические, так и органические соединения. Для правильного проведения осаждения необходимо:

- свести к минимуму потери, связанные с растворением выпавшего осадка;
- избежать появления примесей в осадке, которые могут возникнуть в результате их адсорбции, окклюзии или же соосаждения;

- получить достаточно крупные частицы, которые не смогут пройти через поры фильтра.

Осаждение осуществляют в химических стаканах, чаще всего из разбавленных горячих растворов медленным прибавлением осадителя с непрерывным перемешиванием раствора. Осадитель помещают в бюретку, закрепленную на штативе (реже добавляют пипеткой). Анализируемый раствор доводят до нужного объема и нагревают, стараясь не доводить до кипения. Опускают в стакан стеклянную палочку с резиновым наконечником и ставят его под бюретку таким образом, чтобы носик бюретки находился внутри стакана. А затем по каплям прибавляют осадитель при непрерывном помешивании. Далее убеждаются в полноте осаждения, позволив осадку осесть и добавив к просветленному раствору еще несколько капель осадителя. Если в местах падения капель не появляется мути, то осаждение прошло в полном объеме.

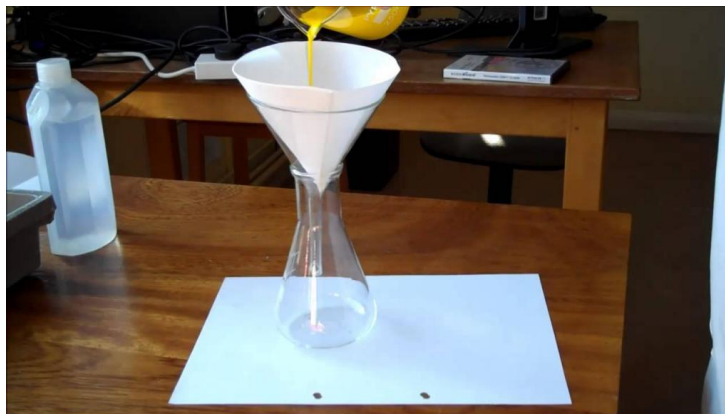
### **Механизм осаждения**

Правильное протекание этого процесса существенно влияет на результаты гравиметрического метода анализа. Кратко его суть можно описать несколькими стадиями:

- Сначала образуются мельчайшие зародышевые кристаллы, не способные пока еще выпасть в осадок ввиду малого веса. Их число зависит от концентрации раствора и растворимости вещества. Чем меньше растворимость, тем большее число зародышей возникает. Также на их число влияет скорость смешивания растворов. Так, при быстром сливании концентрированных растворов будут образовываться многочисленные зародышевые кристаллы, а осадок выпадет мелкокристаллический. Если же растворы будут разбавленными и скорость их смешивания низкой, то центров кристаллизации будет немного, зато получаемые кристаллы вырастут довольно крупными.

- Происходит укрупнение зародышевых кристаллов, которое может идти с образованием либо кристаллических, либо аморфных осадков. Если вещество выделяется на поверхности зародышевых кристаллов, что сопровождается их постепенным ростом, то образуется кристаллический осадок. Если зародышевые кристаллы объединяются между собой в более крупные частицы, то получается аморфный осадок. Аморфные агрегаты могут перерасти в кристаллические.

- Осаждение на дно химической посуды укрупненных кристаллических или аморфных структур.



## Отделение осадка

Этот процесс проводят путем фильтрования раствора. Делают это либо после его созревания, либо после осаждения. В качестве оборудования и материалов применяют фильтрующие тигли и беззольные бумажные фильтры.

Используют два типа фильтрующих тиглей: фарфоровые и стеклянные. Дно первых неглазурированное и пористое, причем в зависимости от диаметра пор они различаются по номерам. Дно стеклянных фильтров является пористой стеклянной пластинкой с различным размером пор.

Обычно промывание тиглей и фильтрование через них осадков проводят с отделением жидкости под вакуумом.

Чаще в гравиметрическом методе анализа применяют особые бумажные фильтры. В связи с тем, что бумага имеет высокую гигроскопичность, взвешивание осадка с фильтром является ошибочным. Поэтому фильтр и находящийся на нем осадок помещают в тигель и сжигают. Поскольку после этого золы от фильтров остается крайне мало (около 0,1 г), их и называют беззольными. Однако стоит своевременно внести поправку на их использование с учетом известной массы золы. Такие фильтры могут быть различной плотности и размеров пор. Это маркируется цветом ленты на пачке фильтров.

Самые плотные фильтры с синей лентой применяют для мелкокристаллических осадков. Фильтры средней плотности с белой полосой - для среднекристаллических. Наименее плотные фильтры с черной или красной лентой пригодны для отфильтровывания крупнокристаллических и аморфных осадков. Размер фильтра следует выбирать по объему осадка так, чтобы он занимал не более половины сложенного конусом фильтра.

В ходе фильтрования сначала пропускают через фильтровальную бумагу прозрачный раствор. Крупнокристаллические осадки, которые легко фильтруются, можно промывать прямо на фильтре. Аморфные студенистые осадки перед переносом на фильтр промывают декантацией, путем слива прозрачной промывной жидкости над осадком через фильтр и взмучиванием осадка промывной жидкостью и повторным сливом. На фильтре отделенный осадок также промывают малыми порциями промывной жидкости. Чтобы перенести на фильтр ту часть осадка, которая пристала к стакану или стеклянной палочке, осторожно споласкивают над стаканом, содержащим оставшийся осадок, палочку и стакан из промывалки. Затем маленьким кусочком беззольного фильтра следует протереть палочку, стараясь снять частицы осадка, и добавляют его к осадку на фильтре.

Осадок, находящийся на фильтре, промывают 3-4 раза, с интервалом времени, достаточным для полного стекания жидкости. Далее подходящим реагентом проверяют полноту промывания осадка. После полного стекания промывной жидкости осадок с фильтром немного просушивают в сушильном шкафу прямо на воронке при 100-150 °С. Фильтр после этого должен оставаться немного влажным. Его края отделяют от воронки шпателем, закрывая ими осадок полностью. После этого фильтр с осадком вынимают из воронки и помещают в тигель, который был предварительно взвешен.



### Высушивание

После того как тигель, содержащий осадок и фильтр, довели до постоянной массы, его выставляют в фарфоровый треугольник, размещенный на кольце штатива в муфельной печи. Нагревание ведут медленно. В случае быстрого нагрева может случиться выброс частиц осадка с испаряющейся влагой. После полного удаления жидкости нагрев увеличивают для постепенного обугливания фильтра. Важно подобрать такую температуру, при которой бумага обуглится, но не воспламенится, чтобы не увлечь частицы вещества из тигля. После прокаливания и удаления фильтра тигель помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры. После этого взвешивают и повторяют прокаливание. Делают это столько раз, сколько необходимо для получения постоянной массы.

### Расчеты

Не менее важной частью гравиметрического метода анализа являются расчеты. Поскольку процесс этот многостадийный, да и реактивов обычно используется несколько, необходимо математическое обоснование приемлемых масс и объемов. Для проведения исследования необходимо рассчитать:

- размер навески;
- количество осадителя либо растворителя в зависимости от методики анализа;
- количество промывной жидкости;
- результаты исследования.

Методики и формулы подробно расписаны Шапиро в учебнике по аналитической химии и гравиметрическому методу анализа. Точность каждого из этих пунктов несколько отличается. Первые три рассчитывают приближенно, а результаты анализа вычисляют до десятичных долей граммов.



## Обработка результатов

В зависимости от выбранной методики и целей исследования гравиметрический метод анализа позволяет определить количество одного или нескольких компонентов в исследуемом образце, а также провести элементный анализ соединения. Нередко полученные данные готовы послужить для установления формулы того или иного соединения. Результаты определений чаще всего выражают в процентном соотношении. Например, при анализе сплавов результат описывают перечнем химических элементов (% Fe, % Mn и т. д.). Исследование горных пород выражают в форме составляющих их оксидов (% SiO<sub>2</sub>, % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д.).

Тогда, когда определяемая часть образца выделена в той же форме, что и в пробе, то ее содержание  $x$  находят по формуле:  $x = (m_0 \cdot 100) / m_n$ , где  $m_0$  — масса выделенной части;  $m_n$  — навеска.

Массовую долю определяемого компонента в образце  $\omega$  рассчитывают по формуле:  $\omega = (m_{\text{грав.ф}} \cdot F \cdot 100) / m_n$ .

## Вывод формулы

Если целью гравиметрического метода анализа соединения является вывод формулы, то полученные данные по элементам вносят в соотношение:

$$a/M_a : b/M_b : c/M_c,$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  - массовые доли химических элементов А, В и С, а  $M_a$ ,  $M_b$  и  $M_c$  - их молярные массы. Получаемую дробную пропорцию приводят к целочисленной.

## ВИДЫ ПРОБ. ОТБОР ПРОБЫ. СХЕМА РАЗДЕЛКИ ПРОБ

Обработка проб включает в себя последовательные операции дробления, сокращения, измельчения и деления пробы с целью приготовления лабораторных и аналитических проб, пригодных для выполнения соответствующих исследований.

Лабораторная проба – проба, полученная в результате обработки объединенной пробы до крупности 0-3 (0-10) мм и предназначенная для лабораторных испытаний и подготовки аналитических проб.

Аналитическая проба – проба, полученная в результате обработки объединенной или лабораторной пробы и предназначенная для проведения анализов. Аналитическая проба обычно характеризуется крупностью 0-0,2 мм.

Следовательно, в результате обработки должна быть получена небольшая по массе, тонкоизмельченная проба, полностью сохраняющая представительность. Это означает, что в основе разделки первичной пробы, по существу, лежит принцип отбора проб. В соответствии с закономерностями процесса отбора масса пробы прямо пропорциональна размеру кусков, поэтому небольшую по массе пробу можно получить при сокращении только после предварительного измельчения всего топлива.

Обработка проб складывается из последовательных операций измельчения (дробления), перемешивания и сокращения (деления), причем число таких циклов зависит от крупности кусков угля в объединенной пробе. При крупности кусков менее 150 мм обработку пробы проводят в две ступени: приготавливают лабораторную, а затем аналитическую пробы. При крупности кусков более 150 мм разделка пробы состоит из трёх циклов: на первой промежуточной ступени уголь дробят до крупности 0-25 или 0-13 мм и из сокращенной массы приготавливают лабораторную, а затем аналитическую пробы.

Чтобы сохранить представительность пробы в процессе разделки, необходимо соблюдать определенное соотношение между степенью измельчения и минимальной массой сокращенной пробы (табл. ).

Допускаемые соотношения между массой пробы и степенью измельчения топлива

Размер максимальных кусков в дробленой пробе, мм	Минимальная масса пробы после сокращения, кг	
	обогащенное топливо	необогащенное топливо
20 (25)	5,0	30
10(13)	1,5	10
3(5)	0,6	2,0
1,6	0,2	1,0
1,0	0,15	0,6
0,2	0,085	0,085

Примечание. В скобках указаны допускаемые размеры кусков.

Из данных таблицы можно сделать два основных вывода. Во-первых, не допускается сокращать пробу с размерами кусков более 20 мм, т. е. если в пробе имеются куски размером более 20 мм, то такую пробу необходимо сначала додробить, и только после этого приступить к сокращению. Во-вторых, в лабораторию на анализ должны поступать аналитические пробы массой не менее 85 г (обычно 100-150 г).

Лабораторную пробу разрешается делить на требуемое число экземпляров (дубликатов) при условии, что масса каждого экземпляра лабораторной пробы будет не менее 0,6 кг.

Все операции по обработке первичных проб производят механизированным способом с применением комплексных проборазделочных машин, последовательно выполняющих весь цикл приготовления лабораторных и аналитических проб, или с помощью механизмов, предназначенных для проведения отдельных операций (дробилки, сократители, делители). При необходимости допускается производить обработку проб вручную (флотационный концентрат, шлам и др.).

При трехступенчатой обработке проб дробление угля до менее 20 (или менее 10) мм производится в щековых или валковых дробилках. При двухступенчатой – объединенная проба измельчается до лабораторной в молотковых или конических дробилках различных конструкций. Измельчение до аналитической крупности (менее 0,2 мм) может производиться в шаровых, стержневых, вибрационных, барабанно-вальцовых мельницах и дисковых истирателях.

Механические сократители работают по принципу отбора от измельченной пробы небольших порций. Основные типы механических сократителей – ковшовые и секторные. В секторном сократителе-порционере происходит непрерывный отбор с помощью «делительного сектора». «Делительный сектор» представляет собой вращающийся в потоке топлива диск с отверстием в виде сектора.

Механические делители предназначены для деления уже сокращенной пробы на требуемое число экземпляров, равных по массе и одинаковых по показателям качества топлива.

В зависимости от места и времени приготовления проб для анализа все существующие схемы механизированного опробования можно разделить на две группы. В одних схемах обработку объединённых проб до аналитических производят непосредственно на предприятии (в месте отбора пробы или в ОТК). В других схемах обработку осуществляют только до стадии получения лабораторных проб, а разделку проб до аналитических производят в лабораториях.

Разделка лабораторной пробы до аналитической складывается из операций подсушивания, измельчения и сокращения.

Подсушивание угля проводят до состояния, близкого к воздушно-сыхому. Для этого лабораторную пробу высыпают на противень слоем не более 1 г/см<sup>2</sup> и сушат её на воздухе или устанавливают противень в предварительно нагретый сушильный шкаф и подсушивают при температуре не более 40°С, время от времени перемешивая. Пробу охлаждают на воздухе и измельчают в один прием в дробилке или мельнице лабораторного типа до крупности менее 0,2 мм. Периодически проверяют крупность аналитической пробы, проводя контрольное просеивание через сито с сеткой № 02.

Основное требование к процессу измельчения – проба должна быть измельчена полностью, т. е. не допускается отбрасывание трудноизмельчаемых включений (например, породы). Это положение относится к ручному и механическому измельчению проб, а также к доизмельчению остатка, не прошедшего через сито при контрольном просеивании угля.

При измельчении воздушно-сухой лабораторной пробы до аналитического порошка условия равновесия с влажностью окружающей атмосферы будут нарушены, и для доведения аналитической пробы до воздушно-сухого состояния необходимо дополнительное подсушивание на воздухе. Измельченную пробу сокращают до массы 85-100 г с помощью лабораторного делителя или вручную.

### ВЕСЫ. ПРАВИЛА ОБРАЩЕНИЯ С АНАЛИТИЧЕСКИМИ ВЕСАМИ

Приступая к взвешиванию, нужно помнить, что аналитические весы представляют собой точный физический прибор, обращение с которым требует весьма большой тщательности и осторожности. Чтобы весы не портились, и взвешивание давало точные результаты, строго соблюдайте следующие правила.

1. Перед каждым взвешиванием (или серией следующих друг за другом взвешиваний) проверьте состояние весов. Смахните мягкой кисточкой пыль с чашек и установите нулевую точку весов-

2. Какие бы неисправности ни были замечены при осмотре весов, что бы ни случилось с ними во время работы, ни в коем случае не пытайтесь исправлять весы самостоятельно, а обязательно обращайтесь к преподавателю.

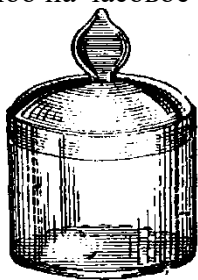
3. Не допускайте никаких прикосновений к неарретированным весам. Взвешиваемый предмет и «разновески» кладите на чашки весов или снимайте, предварительно арретировав весы. Перемещать рейтер по шкале коромысла можно лишь- после того, как весы арретированы. При арретировании диск арретира следует поворачивать медленно и осторожно.

4. Не сдвигайте весы с занимаемого ими места.

5. Никогда не нагружайте весы сверх установленной предельной нагрузки (обычно 100 или 200 г), так как это вызывает их порчу. В сомнительных случаях необходимо предварительно взвесить предмет на технических весах и только после этого приступить к взвешиванию на аналитических весах.

6. Не ставьте на весы влажных или грязных предметов. Не просыпайте и не проливайте ничего внутри шкафа весов.

7. Не кладите взвешиваемое вещество непосредственно на чашку весов. Не взвешивайте его на листке бумаги, так как, во-первых, бумага гигроскопична, а во-вторых, с нее не удастся полностью (без потерь) перенести отвешенное вещество в сосуд, в котором его будут растворять (часть вещества обязательно останется на бумаге!). Поэтому взвешиваемые вещества помещают либо в специальный весовой стаканчик с пришлифованной крышкой, называемый бюксом (рис. 4 а), либо на часовое стекло (рис. 4 б), либо, наконец, в тигель, пробирку и т. п.



Бюкс и часовое стекло

8. Гигроскопичные вещества, а также жидкости, особенно выделяющие едкие, действующие на весы пары, взвешивайте обязательно в герметически закрытых сосудах (бюксах).

9. Не взвешивайте горячих (или слишком холодных) предметов. Поставив на весы более горячий (или более холодный) предмет, тем самым несколько удлиняют (или укорачивают) соответствующее плечо коромысла, что вызывает неправильные показания весов. Кроме того, горячие предметы, нагревая соприкасающийся с ними воздух, вызывают движение его в направлении снизу вверх, поэтому чашка весов также движется вверх, вследствие чего погрешность взвешивания еще более увеличивается. Наоборот, при взвешивании холодных

предметов получается ток воздуха, направленный сверху вниз, и возникающая ошибка имеет противоположный знак. Для того чтобы взвешиваемый предмет принял температуру весов, надо оставить его не менее чем на 20 мин около весов.

10. При взвешивании пользуйтесь исключительно боковыми дверками шкафа весов. Передняя дверка шкафа, защищающая весы и взвешиваемый предмет от излучаемого работающим теплом и выдыхаемых им водяных паров и двуокиси углерода, должна быть все время закрыта.

11. Не касайтесь весов, разновесок или рейтера руками. Разновески следует класть и снимать специальным пинцетом с роговыми кончиками. Этим же пинцетом вешайте рейтер на крючок стержня или снимайте его.

12. Не перепутывайте разновесок. Каждую разновеску кладите обязательно в предназначенное для нее гнездо ящика.

13. Для ослабления влияния погрешностей взвешивания на результаты анализа все взвешивания проводите обязательно на одних и тех же весах, пользуясь одним и тем же набором разновесок.

14. Не облакачивайтесь на стол, на который установлены весы, во избежание смещения и нарушения их горизонтальности.

### СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Титриметрические методы анализа основаны на измерении объема реагента А с известной концентрацией  $C_A$ , затраченного на реакцию с веществом В с неизвестной концентрацией. Известно, что вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах (по закону эквивалентности)

$$n = n \quad (1)$$

так как

$$n = n \quad (2)$$

то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение:

$$C_A V_{pA} = C_B V_{pB} \quad (3)$$

где  $C_A$  и  $C_B$  – эквивалентные концентрации, выраженные в молях на литр, титранта А и определяемого вещества В, соответственно, а  $V_{(p)A}$  – объем титранта, затраченный на титрование, а  $V_{(p)B}$  – объем раствора, в котором растворено определяемое вещество. Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию  $C_B$ , если известны объем его раствора и объем и концентрация реагирующего с ним вещества:

$$C_B = C_A V_{pA} / V_{pB}$$

**Титрование** – это процесс постепенного добавления из калиброванной бюретки раствора с известной концентрацией титранта А к аликвотной доле раствора определяемого вещества В, помещенного в коническую колбу для титрования.

**Титрант** – раствор с известной концентрацией некоторого вещества, с помощью которого проводят титрование. Его называют стандартным раствором. См. с. и с.

**Аликвотная доля** – точно известная часть анализируемого раствора, отбирается калиброванной пипеткой, на которой обозначен объем.

**Точкой эквивалентности (ТЭ)** или **точкой стехиометричности** называют конец протекающей реакции, то есть такой момент, когда количество прибавленного титранта А эквивалентно количеству определяемого вещества В.

**Индикаторы** – вещества, которые добавляются к титруемому раствору в малой концентрации. Они проявляют резкое видимое изменение свойств в точке эквивалентности или вблизи неё. В зависимости от конкретной реакции применяют различные индикаторы: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, металлохромные, осадительные, адсорбционные.

**Конечная точка титрования (КТТ)** – это экспериментально установленная точка (момент) титрования, в которой некоторое свойство раствора резко изменяется (например, резко изменяется цвет индикатора). Конечная точка титрования соответствует точке эквивалентности, но в большинстве случаев не совпадает с теоретически рассчитанной точкой эквивалентности. Конечную точку титрования фиксируют визуально или с помощью приборов. Специально добавленные в раствор индикаторы позволяют визуально наблюдать изменение видимого

свойства системы: появление окраски, исчезновение окраски, резкое изменение цвета индикатора, образование осадка и др.

**Интервал перехода индикатора** – область концентрации ионов водорода или ионов металла или других ионов в пределах которой глаз способен обнаружить изменение окраски, интенсивности или другого визуального свойства индикатора, вызванного изменением соотношения двух соответствующих форм индикатора. Для окислительно-восстановительного индикатора интервал перехода представляет собой соответствующую область окислительно-восстановительного потенциала, в котором происходит изменение окраски индикатора. Индикатор выбирают так, чтобы его окраска изменялась в пределах установленного скачка титрования (не обязательно в точке эквивалентности).

**Степень оттитрованности  $f$**  - отношение объёма добавленного в данный момент титранта  $V_A$  к объёму титранта  $V_A$  соответствующего точке эквивалентности. Другими словами степень оттитрованности это отношение количества оттитрованного вещества к его исходному количеству в анализируемом растворе.

**Кривые титрования** – это графическое изображение изменения концентрации определяемого вещества  $C_B$  от объёма прибавленного титранта. Если по оси ординат откладывать равновесную концентрацию  $C_B$  определяемого вещества или какую-то пропорциональную ей какую-то физическую величину, то получают линейную кривую титрования. В большинстве случаев по оси ординат откладывают не равновесную концентрацию определяемого вещества, а логарифм концентрации и получают логарифмическую кривую. Логарифмические кривые имеют S-образную форму. На кривых имеются области плавного (до и после точки эквивалентности) и резкого (вблизи точки эквивалентности) изменения рассчитываемого или измеряемого параметра. По оси абсцисс откладывают объём прибавляемого титранта или степень оттитрованности  $f$ . Кривые титрования помогают выбрать индикатор.

**Скачок титрования** – область резкого изменения рассчитываемого или измеряемого параметра.

## ЭКВИВАЛЕНТ, КОЛИЧЕСТВО ЭКВИВАЛЕНТОВ. МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ. МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭКВИВАЛЕНТОВ. ВЫЧИСЛЕНИЯ В ТИТРОМЕТРИИ

Количественный подход к изучению химических явлений и установление закона постоянства состава показали, что вещества вступают во взаимодействие в определенных соотношениях масс, что привело к введению такого важного понятия, как «**ЭКВИВАЛЕНТ**», и установлению **закона эквивалентов: массы взаимодействующих без остатка веществ соотносятся как их эквивалентные массы.** Математическое выражение закона эквивалентов:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{эк},1}}{M_{\text{эк},2}},$$

где,  $M_{\text{эк},1}$  и  $M_{\text{эк},2}$  - эквивалентные массы.

**Эквивалент** - это частица или часть частицы, которая соединяется (взаимодействует) с одним атомом или ионом водорода.

Из этого определения видно, что понятие «эквивалент» относится к конкретной химической реакции; если его относят к атому в химическом соединении, то имеют в виду реакцию образования этого соединения из соответствующего простого вещества и называют **эквивалентом элемента в соединении.**

В одном атоме, одной молекуле или формульной единице вещества ( $B$ ) может содержаться  $Z$  эквивалентов этого вещества. Число  $Z$  называют **эквивалентным числом** (или показателем эквивалентности). Обратная величина этого числа называется фактором эквивалентности. **Фактор эквивалентности ( $f$ )** - доля частицы, составляющая эквивалент.

Относительная масса эквивалента называется **эквивалентной массой**, а масса одного моля эквивалентов, выраженная в граммах, называется **молярной эквивалентной массой**; она обозначается  $M_{\text{эк}}$ , единица измерения – моль эк/г, она численно равна относительной молекулярной массе эквивалента.

**Пример 1.** Определить эквивалент, эквивалентную массу и молярную массу эквивалента кислорода в молекуле воды.



**Решение.** Такая формулировка вопроса предполагает реакцию образования воды из кислорода и водорода  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ , в которой с 1 атомом водорода соединяется  $\frac{1}{2}$  атомов кислорода. Следовательно,  $Z(O) = 2$ . Атомная масса кислорода равна 16. Эквивалентом кислорода является  $\frac{1}{2}$  его атома, эквивалентная масса равна 8, а молярная масса эквивалента равна 8 г/ моль.

Эквиваленты одних и тех же элементов в различных химических соединениях могут различаться, т.к. величина эквивалента зависит от характера превращения, претерпеваемого им. Так, в соединении  $SO_2$  эквивалентная масса серы равна 8 г/моль, что составляет  $\frac{1}{4}$  от атомной массы, а в соединении  $SO_3$  - 5,3 г/моль, что составляет  $\frac{1}{6}$  от атомной массы серы. Эквивалентное число серы в этих оксидах равно 4 и 6, т.е. оно равно степени окисления (стехиометрической валентности) серы в этих соединениях. Таким образом, относительная эквивалентная масса и численно равная ей молярная масса элемента в соединении вычисляется по формуле:

$$M_{\text{ЭК}}(\text{элемента}) = \frac{A}{|w|},$$

где, A - атомная масса, w - степень окисления элемента в данном соединении.

Например,  $Z(\text{Mn})$  в соединении  $KMnO_4$  составляет 7 ( $w = +7$ ), а  $M_{\text{ЭК}}(\text{Mn}) = \frac{55}{7} = 7,85$  г/моль; в соединении  $Mn_2O_3$   $Z = 3$  и поэтому  $M_{\text{ЭК}}(\text{Mn}) = \frac{55}{3} = 18,3$  г/моль.

**Эквивалентная масса вещества** имеет различные значения в зависимости от того, в какой химической реакции участвует это вещество. При расчете эквивалентных масс можно пользоваться следующими правилами и формулами.

1. Эквивалентная масса кислоты в реакциях замещения ионов водорода равна:

$$M_{\text{ЭК}} \text{ кислоты} = \frac{M}{\text{кол-во замещиваемых ионов } H^+}$$

2. Эквивалентная масса основания в реакции замещения гидроксид-ионов равна:

$$M_{\text{ЭК}} \text{ основания} = \frac{M}{\text{кол-во замещиваемых ионов } OH^-}$$

**Пример 2.** Определить эквивалентную массу  $H_2SO_4$  в реакциях:

- 1)  $H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O$
- 2)  $H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$

**Решение.** В реакции 1 замещён один ион водорода, следовательно, эквивалентное число серной кислоты  $Z(H_2SO_4) = 1$ ,  $M_{\text{ЭК}}(H_2SO_4) = 98$  г/моль эк. В реакции 2 заместились оба иона водорода, следовательно, эквивалентное число  $Z(H_2SO_4) = 2$ , а  $M_{\text{ЭК}}(H_2SO_4) = 49$  г/моль эк.

**Пример 3.** Определить эквивалентную массу гидроксида висмута в реакциях:

- 1)  $Bi(OH)_3 + HCl = Bi(OH)_2Cl + H_2O$
- 2)  $Bi(OH)_3 + 3HCl = BiCl_3 + 3H_2O$

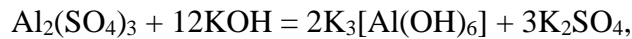
**Решение.** 1)  $Z(Bi(OH)_3) = 1$ , а  $M_{\text{ЭК}}(Bi(OH)_3) = 260$  г/моль эк, т.к. из трех гидроксид-ионов заместился один; 2)  $Z(Bi(OH)_3) = 3$ , а  $M_{\text{ЭК}}(Bi(OH)_3) = 260:3 = 86,3$  г/моль эк, т.к. заместились все три иона  $OH^-$ .

3. Эквивалентная масса соли в реакциях полного замещения катиона или аниона равна:

$$M_{\text{эк. соли}} = \frac{M}{\text{заряд катиона} \times \text{кол. во катионов}}$$

$$\text{или } M_{\text{эк. соли}} = \frac{M}{\text{заряд аниона} \times \text{кол. во анионов}}$$

Например, в сульфате алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  произведение заряда катиона на их число равно  $3 \times 2 = 6$ . Но эквивалентное число соединения в реакции может быть меньше (неполное замещение катионов) или больше (комплексообразование). Если, например, это соединение участвует во взаимодействии

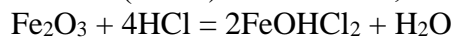


то при этом три сульфат-аниона с суммарным зарядом 6 замещаются двенадцатью гидроксид-ионами  $\text{OH}^-$ , следовательно, в этой реакции  $Z(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 12$ .

4. Эквивалентная масса оксида в реакциях полного замещения равна

$$M_{\text{эк оксида}} = \frac{M}{\text{степень окисл. элемента} \times \text{кол. во атомов элемента}}$$

Например,  $Z(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3 \times 2 = 6$ ,  $M_{\text{эк}} = M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 160:6 = 26,6$  г/моль эк. Но в реакции



$Z(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4$ ,  $M_{\text{эк}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 160:4 = 40$  г/моль эк, т.к. одна формульная единица  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  взаимодействует с четырьмя эквивалентами  $\text{HCl}$ .

При решении задач, связанных с газообразными веществами, целесообразно пользоваться значением **эквивалентного объема**. Это объем, занимаемый одним молем эквивалентов газообразного вещества. Для водорода при н.у. этот объем равен 11,2 л/моль эк (так как  $M_{\text{эк}}(\text{H}) = 1$  г/моль эк), а для кислорода – 5,6 л/моль эк (так как  $M_{\text{эк}}(\text{O}) = 8$  г/моль эк).

**Пример 4.** На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 883 мл водорода (н.у.). Вычислить эквивалентные массы оксида и металла.

**Решение.** Согласно закону эквивалентов, массы (объемы) реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам):

$$\frac{m_{\text{оксида}}}{V_{(\text{H}_2)}} = \frac{M_{\text{эк оксида}}}{V_{\text{эк}(\text{H}_2)}}; \quad \frac{1,80}{0,883} = \frac{M_{\text{эк}}}{11,2}$$

Отсюда

$$M_{\text{эк оксида}} = \frac{1,8 \cdot 11,2}{0,883} = 24,2 \quad (\text{г/моль}), \quad M_{\text{эк оксида}} = M_{\text{эк металла}} + M_{\text{эк}(\text{O})},$$

следовательно

$$M_{\text{эк металла}} = M_{\text{эк оксида}} - M_{\text{эк}(\text{O})} = 24,2 - 8 = 16,2 \quad \text{г/моль эк.}$$

**Пример 5.** Вычислить эквивалентную массу цинка, если 1,168 г этого металла вытеснили из кислоты 438 мл  $\text{H}_2$  ( $T = 17^\circ \text{C}$  и  $P = 750$  мм рт. ст.).

**Решение.** 1) По уравнению Клапейрона–Менделеева вычисляем массу водорода:

$$m(\text{H}_2) = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{750 \cdot 438 \cdot 2}{62400 \cdot 290} = 0,036 \text{ г}$$

Согласно закону эквивалентов

$$\frac{m_{\text{Zn}}}{m_{\text{H}_2}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Zn})}{M_{\text{эк}}(\text{H})}$$

следовательно

$$M_{\text{эк}}(\text{Zn}) = \frac{m_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{эк}}(\text{H})}{m_{\text{H}_2}} = \frac{1,168 - 1}{0,036} = 32,6 \text{ г/моль эк.}$$

### Молярная концентрация эквивалентов

Вспомним формулы обычной молярной концентрации:

$$C = \frac{n}{V}$$

Из формулы видно, что концентрация прямо пропорциональна количеству вещества и показывает количества вещества (в моль), содержащихся в единице объема. Понятно, что дробленых мелких частиц будет еще больше в этом же объеме. И связь  $C_{1/2}$  и  $C$ , будет такая же, как и количества вещества:

$$C_{1/2}(X) = Z \cdot C(X)$$

**Вывод:** для одной и той же массы вещества или объема вещества молярная концентрация эквивалента (эквивалентных частиц) больше, чем молярная концентрация в  $Z$  раз.

**$C$  - молярная концентрация** – это число моль-эквивалентов вещества (количество вещества эквивалентв), содержащихся (содержащегося) в 1 л или 1  $\text{дм}^3$  раствора.

$$C_{1/2}(X) = \frac{v_{1/2}(X) \cdot m}{V \cdot M_{1/2}(X)} = \frac{m}{V \cdot M_{1/2}(X)}$$

**Математически:** это частное от деления количества вещества, содержащегося в системе к объему системы.

**Задача 1:** В растворе объемом 7 литров содержится  $\text{KMnO}_4$  31,6 г. Рассчитать молярную концентрацию раствора и молярную концентрацию эквивалента.

Дано: Решение:

1) Находим молярную концентрацию р-ра

$$V_{\text{р-ра}} = 7 \text{ л } m = 31,6 \text{ г}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 31,6 \text{ г } C = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{V} = \frac{158 \text{ г/моль}}{7 \text{ л}} = 22,6 \text{ г/моль} \cdot 7 \text{ л}$$

$$Z = 5 \Rightarrow C_{1/2} = 0,0286 \text{ моль/л}$$

2) **Находим молярную концентрацию эквивалента:**

$$C_{1/2} = Z \cdot C = 0,0286 \text{ моль/л} \cdot 5 = 0,143 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{KMnO}_4) = ? \text{ Ответ: } C(\text{KMnO}_4) = 0,0286 \text{ моль/л}$$

$$C_{1/2}(\text{KMnO}_4) = ? \cdot C_{1/2}(\text{KMnO}_4) = 0,143 \text{ моль/л}$$

**Задача 2:** В растворе объемом 5 л содержится серная кислота массой 98 г, молярная масса 98 г/моль. Вычислить молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента.

Дано: Решение:

**1 способ:**

$$V_{\text{р-ра}} = 5 \text{ л } m = 98 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г } C = \frac{M}{V} = \frac{98 \text{ г/моль}}{5 \text{ л}} = 19,6 \text{ г/моль} \cdot 5 \text{ л} = 98 \text{ г}$$

$$M = 98 \text{ г/моль } M_{1/2} = \frac{M}{Z} = \frac{98 \text{ г/моль}}{2} = 49 \text{ г/моль}$$

$$2) C_{1/2} = C \cdot Z = 19,6 \text{ моль/л} \cdot 2 = 39,2 \text{ моль/л}$$

$$C = ? \cdot C_{1/2} = ? \text{ Ответ: } C = 19,6 \text{ моль/л}; C_{1/2} = 39,2 \text{ моль/л}$$

**2 способ:** найдем сначала  $C_{1/2}$ . Для этого найдем  $M_{1/2}$ , так как

$$m_{1/2} = M_{1/2} \cdot V$$

$$M_{1/2} = \frac{m}{V} = \frac{98 \text{ г}}{2} = 49 \text{ г/моль}$$

$$Z = 2$$

**Тогда:**

98 г/моль  $\nu_{C_{1/2}} = 0,4$  моль/л  
49 г/моль  $\cdot 5$  л  
 $C_{1/2} = 0,4$  моль/л  $C = 0,2$  моль/л  
 $Z = 2$

**Задача 3:** Рассчитать массу карбоната натрия для приготовления раствора объемом 50 мл с молярной концентрацией эквивалента 0,15 моль/л.

Дано: Решение:

$m_x$

$$V_{p-pa} = 50 \text{ мл } C_{1/2} = \lambda m_x = C_{1/2} \cdot M_{1/2} \cdot V = C_{1/2} = 0,15 \text{ моль/л } M_{1/2} \cdot V$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль } M_x$$

$$Z = 2 = C_{1/2} \cdot V = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ? Z_x 106 \text{ г/моль} = 0,15 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л} = \underline{3,3975 \text{ г}}$$

Массу обычно рассчитывают до 4-го знака после запятой.

**Задача 4:** Какой объем хлороводородной кислоты с массовой долей 38 % и плотностью 1,19 г/мл надо взять для приготовления раствора объемом 500 мл и молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л

Для решения задачи разберем условие и увидим, что речь идет о двух растворах. Берут раствор кислоты с процентной концентрацией (массовой долей), неизвестного в задаче объема и из этого раствора готовят раствор с молярной концентрацией эквивалента. В задаче не говорят, как готовят раствор: добавлением воды или выпариванием определенного количества воды. Да нас это и не должно волновать. Главное мы должны увидеть, что связкой между растворами является неизменная масса чистого вещества хлороводорода. Массу чистого вещества хлороводорода можно вычислить из данных того раствора, которых достаточно для подстановки в формулу.

Для записи условия необходимо правильно и четко поставить индексы 1 и 2 для каждого из двух растворов:

**Дано: Решение**

$$Z_{\text{HCl}} = 1 \quad (\text{HCl}) \quad p-pa_1 = 1,19 \text{ г/мл}$$

W, % (HCl)<sub>1</sub> = 38 % 1) Найдем массу HCl чист., содержащегося в

V (HCl) p-pa<sub>2</sub> = 500 мл 500 мл раствора HCl с молярной конц.

$C_{1/2}$  (HCl) p-pa<sub>2</sub> = 2 моль/л эквивалента 2 моль/л, так как для этого

M HCl = 36,5 г/моль есть все данные

V p-pa<sub>1</sub>

$$m_{2 \text{ чист. HCl}} = C_{1/2(\text{HCl})} \cdot M_{1/2(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})} = 2 \text{ моль/л} \cdot 36,5 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 36,5 \text{ г}$$

$$m_{1 \text{ чист. HCl}} = m_{2 \text{ чист. HCl}} = 36,5 \text{ г}$$

2) Рассчитаем, какова масса 38 % p-pa HCl, если масса HCl<sub>чист</sub> = 36,5 г

$$m_{\text{HCl чист}} \cdot 100\% = 36,5 \text{ г} \cdot 100\%$$

$$m_{1 \text{ p-pa HCl}} = 96,05 \text{ г } w\% \text{ HCl } 38 \%$$

1) Найдем объем 38%-го раствора HCl с массой 96,05 г

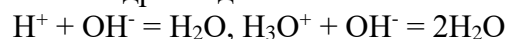
$$m_{1 \text{ p-pa HCl}} = 96,05 \text{ г}$$

$$V_{p-pa 1} = 80,71 \text{ мл}$$

$$\rho_{p-pa \text{ HCl}} = 1,19 \text{ г/мл}$$

## СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ КИСЛОТНО – ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТИТРА И МОЛЯЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

В основе кислотно-основного титрования положена реакция взаимодействия ионов водорода или гидроксония с гидроксид-ионами:



При помощи этого метода определяют кислоты, основания, соли, способных гидролизироваться в водных растворах, а также их смеси, азот, серу в органических соединениях, некоторые органические соединения (формальдегид, спирты и др.).

В качестве титрантов в кислотно-основном титровании применяют в основном растворы сильных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и сильных оснований (KOH, NaOH).

В зависимости от природы титранта кислотно-основное титрование включает два основных метода: *ацидиметрия* и *алкалиметрия*. В *ацидиметрии* титрантом служит раствор кислоты, а

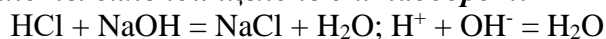
применяют ее для определения различных оснований. В *алкалометрии* титрант - раствор щелочи, а применяется для определения кислот,

Титранты кислотно-основного титрования относятся к титрантам второго типа - стандартизированные или с установленным титром (см.3.3). В качестве исходных веществ для установления титра рабочих растворов кислот используют тетраборат натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) или карбонат натрия безводный ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), а для установления титра растворов щелочей - щавелевую ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или янтарную ( $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ) кислоту.

Кислотно-основное титрование не сопровождается внешним эффектом, а лишь изменением pH. Реакция среды в точке эквивалентности определяется природой взаимодействующих кислот и оснований.

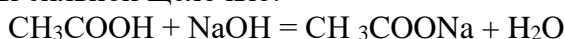
В кислотно-основном методе титрования различают три случая титрования:

**Титрование сильной кислоты сильной щелочью и наоборот:**

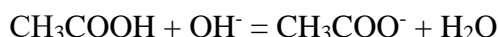


Точка эквивалентности находится в нейтральной среде (pH=7), т.к. образующаяся соль не подвергается гидролизу.

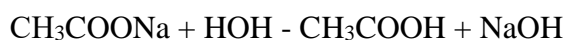
Титрование слабой кислоты сильной щелочью:



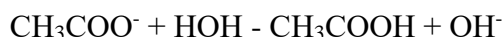
В ионном виде:



В точке эквивалентности образуется соль слабой кислотой и сильного основания, которая вступает в реакцию гидролиза:

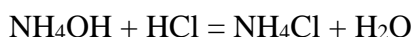


В ионном виде:

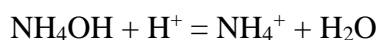


В растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$  и точка эквивалентности будет находиться в щелочной среде (pH > 7), не совпадая с точкой нейтральности.

Титрование слабого основания сильной кислотой:



В ионном виде:



Образующаяся соль слабого основания и сильной кислоты ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) подвергается гидролизу, и в растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ , что вызывает смещение точки эквивалентности в кислую среду. Следовательно, и в третьем случае точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности.

Поскольку кислотно-основное титрование не сопровождается внешним эффектом, например, изменением окраски, для фиксирования точки эквивалентности применяют индикаторы.

**Моляльная концентрация** (моляльность) раствора  $C(x)$  показывает количество молей  $n$  растворенного вещества в 1 кг растворителя  $m$ :

$$C(x) = \frac{n}{m_{p-ля}},$$

где,  $C(x)$  – моляльность, моль/кг;

$n$  – количество растворенного вещества, моль;

$m_{p-ля}$  – масса растворителя, кг.

**Титр** – содержание вещества в граммах в 1 мл раствора:

$$T = \frac{m_{в-ва}}{V_{p-ра}},$$

где,  $T$  – титр растворенного вещества, г/мл;

$m_{в-ва}$  – масса растворенного вещества, г;

$V_{p-ра}$  – объём раствора, мл.

## СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ.

Разработано очень много методов. Их классифицируют в соответствии с применяемым стандартным (рабочим, титрантом) раствором. Наиболее часто применяются следующие методы:

Перманганатометрия - метод, который основан на окислительной способности рабочего раствора перманганата калия  $KMnO_4$ . Титрование ведется без индикатора. Применяется для определения только восстановителей при прямом титровании.

Иодометрия – метод, в котором рабочим титрованным раствором служит раствор свободного иода в  $KI$ . Метод позволяет определять как окислители, так и восстановители. Индикатором служит крахмал.

Дихроматометрия основана на использовании в качестве рабочего раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ . Метод может применяться как для прямых так и косвенных определений восстановителей.

Броматометрия основана на использовании в качестве титранта бромата калия  $KBrO_3$  при определении восстановителей.

Иодатометрия применяет в качестве рабочего раствора раствор иодата калия  $KIO_3$  при определении восстановителей.

Ванадатометрия дает возможность использовать окислительную способность ванадата аммония  $NH_4VO_3$ . Кроме перечисленных методов в лабораторной практике используются и такие методы как цериметрия ( $Ce^{4+}$ ), титанометрия и другие.

Для вычисления молярной массы эквивалента окислителей или восстановителей учитывается число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции ( $M_{э} = M/ne$ , где  $n$  – число электронов  $e$ ). Для определения числа электронов необходимо знать начальную и конечную степень окисления окислителя и восстановителя.

Из большого числа окислительно-восстановительных реакций для химического анализа используют только те реакции, которые:

- протекают до конца;
- проходят быстро и стехиометрично;
- образуют продукты определенного химического состава (формулы);
- позволяют точно фиксировать точку эквивалентности;
- не вступают в реакцию с побочными продуктами, присутствующими в исследуемом растворе.

Наиболее важными факторами, оказывающими влияние на скорость реакции, являются:

- концентрация реагирующих веществ;
- температура;
- значение  $pH$  раствора;
- присутствие катализатора.

В большинстве случаев скорость реакции находится в прямой зависимости от температуры и  $pH$  раствора. Поэтому многие определения методом окислительно-восстановительного титрования следует проводить при определенном значении  $pH$  и при нагревании.

Индикаторы окислительно-восстановительного титрования

окислительный восстановительный титрование

При анализе методами окислительно-восстановительного титрования используется прямое, обратное и заместительное титрование. Точка эквивалентности окислительно-восстановительного титрования фиксируется как с помощью индикаторов, так и безиндикаторным способом. Безиндикаторный способ применяется в тех случаях, когда окисленная и восстановленная формы титранта отличаются. В точке эквивалентности, при введении 1 капли избытка раствора титранта изменит окраску раствора. Безиндикаторным способом можно проводить определения перманганатометрическим методом, т.к. в точке эквивалентности от одной капли раствора перманганата калия титруемый раствор окрашивается в бледно-розовый цвет.

При индикаторном способе фиксирования точки эквивалентности применяют специфические и редокс-индикаторы. К специфическим индикаторам относится крахмал в иодометрии, который в присутствии свободного иода окрашивается в интенсивно-синий цвет вследствие образования адсорбционного соединения синего цвета. Редокс-индикаторы – это вещества, у которых окраска меняется при достижении определенного значения окислительно-восстановительного

(редокспотенциала). К редокс-индикаторам относится, например, дифениламин  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . При действии на бесцветные растворы его окислителями он окрашивается в сине-фиолетовый цвет.

Редокс-индикаторам предъявляют следующие требования:

- окраска окисленной и восстановленной формы должна быть различна;
- изменение цвета должно быть заметно при небольшом количестве индикатора;
- индикатор должен реагировать в точке эквивалентности с весьма небольшим избытком восстановителя или окислителя;
- интервал действия его должен быть как можно меньше;
- индикатор должен быть устойчив к воздействию компонентов окружающей среды ( $\text{O}_2$ , воздуха,  $\text{CO}_2$ , света и т.п.).

Интервал действия редокс-индикатора рассчитывается по формуле:

$$E = E_0 \pm 0,058/n,$$

где,  $E_0$  - нормальный окислительно-восстановительный потенциал индикатора (в справочнике),  $n$  - число электронов, принимающих в процессе окисления или восстановления индикатора.

Перманганатометрия

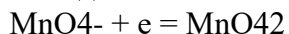
В основе перманганатометрии лежит реакция окисления различных восстановителей рабочим раствором перманганата калия, т.е. ионом  $\text{MnO}_4^-$ . Окисление перманганатом калия можно проводить в кислой, нейтральной и в щелочной среде

В сильнокислой среде перманганат-ионы ( $\text{MnO}_4^-$ ) обладают высоким окислительно-восстановительным потенциалом, восстанавливаясь до  $\text{Mn}^{2+}$ , и их применяют для определения многих восстановителей:

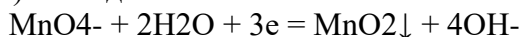


$$E_0 \text{ MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ В}$$

В щелочной среде  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается до манганат иона:



В нейтральной или слабощелочной среде перманганат ион восстанавливается до марганцовистой кислоты  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  или до  $\text{MnO}_2$ :



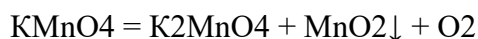
$$E_0 \text{ MnO}_4^- / \text{MnO}_2 = 0,59 \text{ В}$$

При титровании перманганатом не применяют индикаторы, так как реагент сам окрашен и является чувствительным индикатором: 0,1 мл 0,01М раствора  $\text{KMnO}_4$  окрашивает 100 мл воды в бледно-розовый цвет. В результате реакции перманганата калия с восстановителем в кислой среде образуются бесцветные ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , что позволяет четко фиксировать точку эквивалентности.

Раствор  $\text{KMnO}_4$  относится к титрантам с установленным титром. В связи с этим перед использованием его в анализе в качестве титранта раствор  $\text{KMnO}_4$  стандартизируют по концентрации растворов исходных веществ шавелевой кислоты или оксалата натрия. Раствор перманганата калия очень трудно получить в чистом виде. Обычно он загрязнен следами оксида марганца (IV). Кроме того, чистая дистиллированная вода обычно содержит следы веществ, которые восстанавливают перманганат калия с образованием оксида марганца (IV):



При хранении в твердом виде перманганат калия разлагается под действием света, загрязняясь также  $\text{MnO}_2$ :



Раствор перманганата калия может быть приготовлен из стандарт - титра и по навеске взятой на технических весах. В первом случае содержимое ампулы количественно переносится в мерную колбу вместимостью 2л, опаласкивая ампулу и воронку теплой дистиллированной водой. Внести в мерную колбу небольшой объем горячей воды для растворения кристаллов, затем полученный раствор охладить до комнатной температуры, объем раствора довести до метки и перемешать. Молярная концентрация полученного раствора составляет 0,05 моль/л.

Во втором случае на технических весах в бюксе или на часовом стекле отвесить навеску перманганата калия массой 1,6 г, поместить ее в химический стакан и растворять в горячей дистиллированной воде при тщательном перемешивании образующегося раствора, стараясь, чтобы все кристаллы  $\text{KMnO}_4$  растворились. Затем раствор осторожно слить через воронку в мерную колбу вместимостью 1 л и тщательно перемешать, предварительно закрыв колбу притертой пробкой

(резиновую пробку не использовать). Приготовленный раствор  $\text{KMnO}_4$  оставить на 7-10 дней, затем отфильтровать раствор через воронку со стеклянной ватой или осторожно слить в другую склянку при помощи сифона. Хранить раствор  $\text{KMnO}_4$  обязательно в темных склянках, защищенных от света, чтобы предупредить разложение.

Установку титра раствора перманганата калия, приготовленного по взятой навеске, можно проводить по щавелевой кислоте  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или оксалату натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Определение нитрит-ионов в растворе

В нейтральной или щелочной среде нитриты не реагируют с перманганатом калия; в кислом горячем растворе они окисляются до нитратов:



При медленном титровании подкисленного раствора нитрита натрия раствором перманганата калия получаются пониженные результаты, потому что нитриты легко окисляются кислотами с образованием оксидов азота:

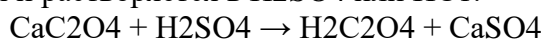


Поэтому во избежание потерь можно использовать способ обратного титрования или метод Лунге - титрование раствором нитрита натрия подкисленного раствора перманганата калия.

#### Определение кальция в карбонате кальция

Определение кальция в растворе методом перманганатометрического титрования возможно способом обратного или заместительного титрования. В первом случае, в раствор содержащий кальций вводится точно измеренный избыток титрованного раствора щавелевой кислоты. Образовавшийся  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  отфильтровывается, а остаток, не вошедший в реакцию щавелевой кислоты, оттитровывается стандартным раствором перманганата калия. По разности введенного объема и остатка определяется сколько щавелевой кислоты потребовалось на осаждение  $\text{Ca}^{2+}$ , что будет эквивалентно содержанию кальция в растворе.

По способу заместительного титрования  $\text{Ca}^{2+}$  выделяется в виде осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , который отфильтровывается, промывается и растворяется в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$ .



Образовавшаяся щавелевая кислота оттитровывается стандартным раствором перманганата калия, количество которого эквивалентно содержанию кальция в растворе.

Иодометрия

Иодометрический метод титриметрического анализа основан на реакции:



Это уравнение записано схематично, так как в практике для увеличения растворимости  $\text{I}_2$  используют раствор  $\text{KI}$ , который с  $\text{I}_2$  образует комплекс  $\text{K}[\text{I}_3]$ . Тогда уравнение иодометрического определения выглядит так:



О количестве определяемого вещества судят по количеству поглощенного или выделенного иода. Вещества, окислительно-восстановительный потенциал которых ниже 0,545 В, будут являться восстановителями ( $\text{SO}_2, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{SnCl}_2$  и др.) и, следовательно, будет протекать реакция с поглощением иода. Равновесие будет смещено вправо. Вещества, окислительно-восстановительный потенциал которых будет больше 0,545 В, будут окислителями ( $\text{KMnO}_4, \text{MnO}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$  и др.) и направлять реакцию влево, в сторону выделения свободного йода.

В связи с этим иодометрический метод применяется как для определения восстановителей, так и окислителей. Иодометрические определения проводятся в кислой среде, так как в щелочной среде может образоваться гипоидид ион, окислительная способность которого выше, чем иода, что может способствовать протеканию побочных процессов, в частности окислять тиосульфат ион до сульфата и результаты будут искажены.

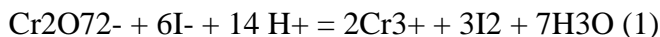
При определении сильных восстановителей ( $E_0$  намного больше 0,545 В) применяется прямое титрование, а слабых ( $E_0$  близко к 0,545 В) - обратное титрование. Рабочим раствором (титрант) служит раствор  $\text{I}_2$ . Окислители определяются только способом заместительного титрования, т.к. при использовании в качестве рабочего раствора иодида калия невозможно зафиксировать точку эквивалентности (момент прекращения выделения иода). В качестве титранта при определении окислителей применяется раствор тиосульфата натрия, который взаимодействует с выделившимся йодом (заместитель) в эквивалентном количестве.



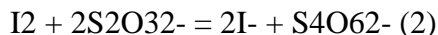
В качестве индикатора в йодометрии применяют свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала. При взаимодействии крахмала с иодом протекают 2 процесса - комплексообразование и адсорбция, в результате которых образуется соединение синего цвета. Чувствительность реакции с крахмалом велика, но резко падает с повышением температуры. Крахмал следует добавлять в титруемый раствор лишь тогда, когда основное количество йода уже оттитровано, иначе крахмал образует настолько прочное соединение с избытком иода, что наблюдается перерасход тиосульфата натрия.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия

Титровать тиосульфат непосредственно дихроматом калия нельзя, так как он реагирует со всеми сильными окислителями (дихромат, перманганат, бромат и т.п.) нестехиометрично. Поэтому применяют метод замещения, вначале используя стехиометрическую реакцию между дихроматом и иодидом:



Иод, выделяющийся в эквивалентном дихромату количестве, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата:



Для протекания реакции (1) необходима высокая концентрация ионов водорода, т.к. в кислой среде повышается окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$  т.е. усиливается окислительная способность дихромата калия. Избыток  $\text{I}^-$  растворяет выделяющийся иод и понижает потенциал редокспары  $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$ , таким образом увеличивая ЭДС реакции (1). Перед титрованием выделившегося иода нужно понизить кислотность раствора разбавлением водой, чтобы предупредить протекание побочной реакции:



Дихроматометрия

Сущность дихроматометрического титрования

Дихроматометрическое титрование - один из методов окислительно-восстановительного титрования, основанный на использовании дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в качестве окислителя. При действии на восстановители дихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  приобретает шесть электронов и восстанавливается до  $\text{Cr}^{3+}$



Следовательно, молярная масса эквивалента дихромата калия равна  $1/6$  молярной массы. Из уравнения реакции видно, что восстановление анионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  до катионов  $\text{Cr}^{3+}$  происходит в присутствии ионов  $\text{H}^+$ .

Поэтому титруют дихроматом в кислой среде. Окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$  составляет 1,36 В. При  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л. Следовательно, в кислой среде дихромат калия является сильным окислителем. Поэтому дихроматометрию успешно применяют для определения почти всех восстановителей, определяемых перманганатометрически. Дихроматометрия имеет даже некоторые преимущества перед перманганатометрией.

Дихромат калия легко получить в химически чистом виде перекристаллизацией. Поэтому стандартный раствор его готовят растворением точной навески. Растворы дихромата калия чрезвычайно устойчивы при хранении в закрытых сосудах; он не разлагается даже при кипячении подкисленного раствора и практически не изменяется при стоянии раствора.

Кроме того, дихромат калия труднее чем перманганат, восстанавливается органическими веществами. Поэтому он не окисляет случайные примеси органических веществ. Этим также обуславливается постоянство его титра в растворе. Дихромат калия не окисляет (без нагревания) хлорид-ионы. Это позволяет титровать им восстановители в присутствии  $\text{HCl}$ .

Индикатором при дихроматометрическом титровании чаще всего служит дифениламин, окрашивающий раствор в синий цвет при малейшем избытке дихромата. Дифениламин относится к группе так называемых редокс-индикаторов (окислительно-восстановительных индикаторов). Они представляют собой окислительно-восстановительные системы, изменяющие окраску при переходе восстановленной формы в окисленную, или наоборот.

Если обозначить окисленную форму индикатора  $\text{Ind}_{\text{окисл}}$ , восстановленную форму  $\text{Ind}_{\text{восст}}$ , а число передаваемых электронов  $n$ , то превращение одной формы такого индикатора в другую можно изобразить схемой;



Каждый окислительно-восстановительный индикатор характеризуется определенным окислительно-восстановительным потенциалом. Для дифениламина он составляет +0,76 В. Окисленная форма дифениламина окрашена в синий цвет, а восстановленная - бесцветна.

К редокс-индикаторам кроме дифениламина относятся ферроин, дифениламиносульфонат натрия, фенилантраниловая кислота и др.

Дихроматометрически определяют ионы  $Fe^{2+}$  в растворах HCl или в сернокислых растворах. Хлорид-ионы не мешают определению, если концентрация их не превышает 1 моль/л.

Однако при титровании солей  $Fe^{2+}$  дихроматом в растворе накапливаются катионы  $Fe^{3+}$ , окислительно-восстановительный потенциал системы  $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$  повышается и дифениламин окисляется. Поэтому синяя окраска может появиться, когда точка эквивалентности еще не достигнута.

Чтобы понизить окислительно-восстановительный потенциал системы  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ , к раствору кроме дифениламина и хлороводородной кислоты прибавляют еще ортофосфорную кислоту. Последняя маскирует мешающие ионы  $Fe^{3+}$ , связывая их в прочный бесцветный комплекс  $Fe(PO_4)_+$ .

Приготовление стандартного раствора дихромата калия

Стандартный раствор готовят растворением точной навески дихромата калия (х.ч.) в мерной колбе. Дихромат калия должен быть предварительно перекристаллизован из водного раствора и высушен при 150°C.

Приготовление 100 мл приблизительно 0,1 н стандартного раствора дихромата калия. Выше было отмечено, что при взаимодействии с восстановителями в кислой среде дихромат-ион  $Cr_2O_7^{2-}$  приобретает шесть электронов. Следовательно, молярная масса эквивалента  $K_2Cr_2O_7$  равна  $294,20:6 = 49,03$  г/моль и для приготовления 0,1 л 0,1 н раствора потребуется  $49,03 * 0,1 * 0,1 = 0,4903$  г дихромата калия.

Возьмите в маленькую пробирку около 0,5г свежеперекристаллизованного дихромата калия и взвесьте на аналитических весах. С помощью воронки перенесите содержимое пробирки в мерную колбу вместимостью 100 мл. Снова взвесьте пробирку и по разности найдите массу навески

Растворите навеску дихромата калия в дистиллированной воде, уберите воронку и, пользуясь пипеткой, доведите объем раствора в колбе до метки. Вычислите титр и нормальную концентрацию раствора дихромата калия.

Допустим, что навеска дихромата калия составила 0,4916 г. Тогда титр раствора

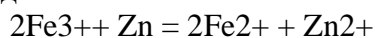
$$T = m/V = 0,4916/100 = 0,004916 \text{ г/мл,}$$

а нормальная концентрация (молярная концентрация эквивалента)

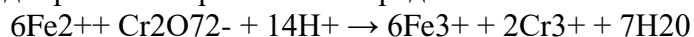
$$c = 0,004916 * 1000 / 49,03 = 0,1003.$$

Определение содержания железа (II) в растворе

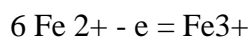
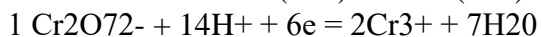
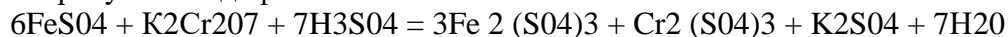
Дихроматометрически железо определяют главным образом в рудах, сплавах, шлаках и других материалах. Однако при растворении их железо частично переходит в ионы  $Fe^{3+}$ . Поэтому перед определением приходится восстанавливать  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ . Достигается это действием металлов (или их амальгам), например действием металлического цинка:



Избыток цинка удаляют из раствора фильтрованием (например, через вату). Сущность реакции, используемой для дихроматометрического определения  $Fe^{2+}$  можно выразить уравнением



Определение состоит в прямом титровании анализируемого раствора стандартным раствором дихромата калия в присутствии дифениламина:



К исследуемому раствору прибавляют серную кислоту для поддержания высокой кислотности среды и фосфорную кислоту для связывания накапливающихся ионов  $Fe^{3+}$ , которые могут преждевременно переводить дифениламин в окисленную (окрашенную) форму.

## СУЩНОСТЬ МЕТОДА ОСАЖДЕНИЯ. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ

Метод осаждения объединяет те титриметрические определения, при которых в результате реакции между определяемым веществом и рабочим раствором происходит количественное осаждение определяемого иона. Не все реакции осаждения могут быть использованы для титрования.

Реакции, применяющиеся в методе осаждения, должны удовлетворять следующим требованиям:

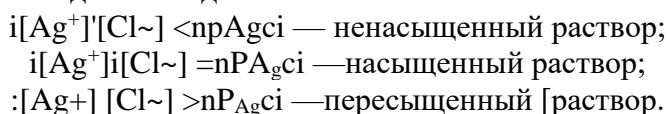
- 1) осадок должен быть практически нерастворимым;
- 2) осадок должен выпадать быстро; 3) не должно происходить побочных реакций, влияющих на результат титрования; 4) точка эквивалентности должна легко фиксироваться.

Эквивалентная точка наступает тогда, когда исследуемое вещество полностью переходит в осадок. Конец, реакции, как и в методе нейтрализации, определяется С помощью индикаторов, но в этом методе индикаторы существенно отличаются от индикаторов метода нейтрализации.

В зависимости от названия осадителя методы осаждения подразделяются на ряд методов. Из осаждающих реактивов, применяемых в титриметрии, чаще других пользуются раствором нитрата серебра  $AgNO_3$ . Методы, основанные на действии этого реактива, называются *методами аргентометрии*.

К методу осаждения очень близки методы комплексообразования, т. е. определения, основанные на реакциях образования комплексных ионов. В последнее время широкое распространение получили органические реактивы, способные образовывать комплексы с большим числом катионов. Эти реактивы называются *комплекс-сонами*. Наиболее важным из них является трилон Б (двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетраук-сусной кислоты), применяемый для определения большого числа катионов.

Если произведение концентраций ионов (ионное произведение труднорастворимого электролита) меньше его произведения растворимости, раствор является ненасыщенным. В тот момент, когда ионное произведение достигнет величины ПР данного электролита, раствор станет насыщенным относительно этого электролита. Если ионное произведение превысит величину ПР, начинается выпадение осадка:



Осадок образуется в том случае, когда произведение концентраций ионов малорастворимого электролита превысит величину произведения растворимости электролита при данной температуре. Когда ионное произведение станет равным величине ПР, выпадение осадка прекращается. Зная объем и концентрацию смешиваемых растворов, можно рассчитать, будет ли выпадать осадок образующейся соли.

Пример. Выпадает ли осадок при смешении равных объемов 0,2 М растворов  $Pb(NO_3)_2$  и  $NaCl$ ?  $ПР_{PbCl_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ .

Решение. При смешении объем раствора возрастет вдвое и концентрация каждого из веществ уменьшится вдвое, т. е. станет 0,1 М или  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л.

Таковы же будут концентрации  $Pb^{2+}$  и  $Cl^-$ .

Следовательно:

$$[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1 \cdot 10^{-1} \cdot (1 \cdot 10^{-1})^2 = P_b 0 \text{ —}$$

Полученная величина превышает ПР  $PbCl_2$  ( $2,4 \cdot 10^{-4}$ ). Поэтому часть соли  $PbCl_2$  выпадет в осадок.

Из всего сказанного выше мы можем сделать вывод о влиянии различных факторов на образование осадков.

1. Влияние концентрации растворов. Труднорастворимый электролит с достаточно большой величиной ПР нельзя осадить из разбавленных растворов. Например, осадок  $PbCl_2$  не будет выпадать при смешении равных объемов 0,1 М растворов  $Pb(NO_3)_2$  и  $NaCl$ .

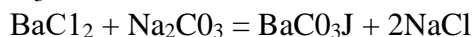
При смешении равных объемов концентрации каждого из веществ станут  $0,1 : 2 = 0,05$  М или  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Ионное произведение:

$$[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 = 12,5 \cdot 10^{-6} \text{ —}$$

Полученная величина меньше  $ПР_{PbCl_2}$ , следовательно выпадения осадка не произойдет.

2. Влияние количества осадителя. Для возможно более полного осаждения употребляют избыток осадителя.

Например, осаждаем соль  $BaCO_3$ :



После прибавления эквивалентного количества  $BaCO_3$  в растворе остаются ионы  $Ba^{2+}$ , концентрация которых обусловлена величиной ПР. Повышение концентрации ионов  $CO_3^{2-}$ , вызванное прибавлением избытка осадителя ( $Na_2CO_3$ ), повлечет за собой соответствующее уменьшение концентрации ионов  $Ba^{2+}$  в растворе, т. е. увеличит полноту осаждения этого иона. Однако большого избытка осадителя следует избегать по ряду причин (образование комплексных солей, кислых солей и пр.). На практике обычно употребляют не более чем полуторный избыток осадителя.

Большое значение имеет степень диссоциации осадителя. Концентрация ионов, вступающих в реакцию, у слабого электролита во много раз меньше концентрации самого электролита, а следовательно, осаждение мало-диссоциированным реактивом будет гораздо менее полным.

3. Влияние одноименного иона. Растворимость труднорастворимых электролитов понижается в присутствии

других сильных электролитов, имеющих одноименные ионы.

Если к ненасыщенному раствору  $BaSO_4$  прибавлять понемногу раствор  $Na_2SO_4$ , то ионное произведение, которое было сначала меньше  $n_{BaSO_4}$  ( $1,1 \cdot 10^{-10}$ ), постепенно достигнет ПР и превысит его. Начнется выпадение осадка.

Соли с одноименным ионом понижают растворимость солей с довольно большой растворимостью.

4. Солевой эффект. Соли, не имеющие одноименного иона, тоже влияют на растворимость электролитов, но влияния в данном случае противоположное: растворимость электролита повышается. Так, например, растворимость  $PbSO_4$  повышается в присутствии нитратов калия или натрия, а растворимость  $AgCl$  повышается в присутствии сульфатов «натрия или калия. Описанное явление называется солевым эффектом.

5. Влияние температуры. Произведение растворимости является постоянной величиной при постоянной температуре. С увеличением температуры величина произведения растворимости возрастает, поэтому осаждение, как правило, проводят из холодных растворов. Осаждение из горячих растворов проводят лишь тогда, когда температура благоприятно влияет на характер осадка (переход из аморфного состояния в кристаллическое, предотвращение образования коллоидных растворов и т. д.).

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ И ПРЕДЕЛЫ ИХ ОБНАРУЖЕНИЯ

Спектральный анализ - физический метод качественного и количественного определения атомного и молекулярного состава вещества, основанный на исследовании его спектров. Физическая основа С. а. — спектроскопия атомов и молекул, его классифицируют по целям анализа и типам спектров (см. Спектры оптические). Атомный С. а. (АСА) определяет элементный состав образца по атомным (ионным) спектрам испускания и поглощения, молекулярный С. а. (МСА) — молекулярный состав веществ по молекулярным спектрам поглощения, люминесценции и комбинационного рассеяния света. Эмиссионный С. а. производят по спектрам испускания атомов, ионов и молекул, возбужденным различными источниками электромагнитного излучения в диапазоне от  $\alpha$ -излучения до микроволнового. Абсорбционный С. а. осуществляют по спектрам поглощения электромагнитного излучения анализируемыми объектами (атомами, молекулами, ионами вещества, находящегося в различных агрегатных состояниях). *Атомный спектральный анализ (АСА) Эмиссионный АСА* состоит из следующих основных процессов:

1. отбор представительной пробы, отражающей средний состав анализируемого материала или местное распределение определяемых элементов в материале;

2. введение пробы в источник излучения, в котором происходят испарение твердых и жидких проб, диссоциация соединений и возбуждение атомов и ионов;

3. преобразование их свечения в спектр и его регистрация (либо визуальное наблюдение) с помощью спектрального прибора;

1. *расшифровка полученных спектров с помощью таблиц и атласов спектральных линий элементов.*

На этой стадии заканчивается *качественный АСА*. Наиболее результативно использование чувствительных (т. н. «последних») линий, сохраняющихся в спектре при минимальной концентрации определяемого элемента. Спектрограммы просматривают на измерительных микроскопах, компараторах, спектропроекторах. Для качественного анализа достаточно установить наличие или отсутствие аналитических линий определяемых элементов. По яркости линий при визуальном просмотре можно дать грубую оценку содержания тех или иных элементов в пробе.

Количественный АСА осуществляют сравнением интенсивностей двух спектральных линий в спектре пробы, одна из которых принадлежит определяемому элементу, а другая (линия сравнения) — основному элементу пробы, концентрация которого известна, или специально вводимому в известной концентрации элементу («внутреннему стандарту»).

Атомно-абсорбционный С. а. (ААА) и атомно-флуоресцентный С. а. (АФА). В этих методах пробу превращают в пар в атомизаторе (пламени, графитовой трубке, плазме стабилизированного ВЧ- или СВЧ-разряда). В ААА свет от источника дискретного излучения, проходя через этот пар, ослабляется и по степени ослабления интенсивностей линий определяемого элемента судят о концентрации его в пробе. ААА проводят на специальных спектрофотометрах. Методика проведения ААА по сравнению с др. методами значительно проще, для него характерна высокая точность определения не только малых, но и больших концентраций элементов в пробах. ААА с успехом заменяет трудоёмкие и длительные химические методы анализа, не уступая им в точности.

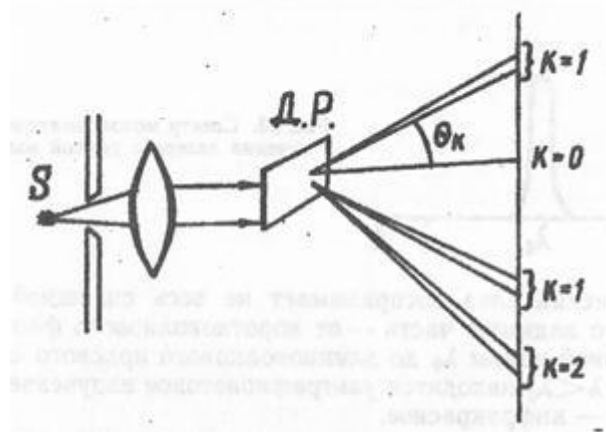
В АФА атомные пары пробы облучают светом источника резонансного излучения и регистрируют флуоресценцию определяемого элемента. Для некоторых элементов (Zn, Cd, Hg и др.) относительные пределы их обнаружения этим методом весьма малы (10-5—10-6 %).

АСА позволяет проводить измерения изотопного состава. Некоторые элементы имеют спектральные линии с хорошо разрешенной структурой (например, H, He, U). Изотопный состав этих элементов можно измерять на обычных спектральных приборах с помощью источников света, дающих тонкие спектральные линии (полый катод, безэлектродные ВЧ- и СВЧ-лампы). Для проведения изотопного спектрального анализа большинства элементов требуются приборы высокой разрешающей способности (например, эталон Фабри — Перо). Изотопный спектральный анализ можно также проводить по электронно-колебательным спектрам молекул, измеряя изотопные сдвиги полос, достигающие в ряде случаев значительной величины.

Значительную роль АСА играет в атомной технике, производстве чистых полупроводниковых материалов, сверхпроводников и т. д. Методами АСА выполняется более 3/4 всех анализов в металлургии. С помощью квантометров проводят оперативный (в течение 2—3 мин) контроль в ходе плавки в мартеновском и конвертерном производствах. В геологии и геологической разведке для оценки месторождений производят около 8 млн. анализов в год. АСА применяется для охраны окружающей среды и анализа почв, в криминалистике и медицине, геологии морского дна и исследовании состава верхних слоев атмосферы, при разделении изотопов и определении возраста и состава геологических и археологических объектов и т. д.

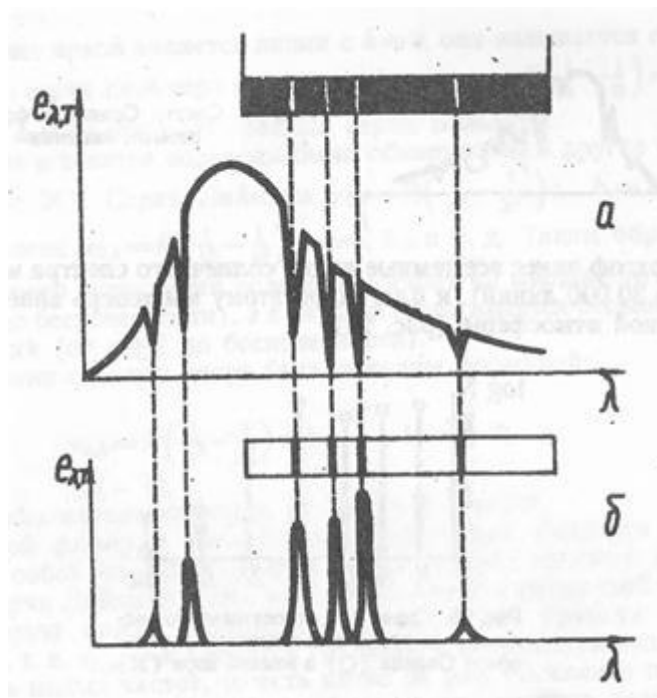
## ПРОХОЖДЕНИЕ СПЕКТРОВ ИСПУСКАНИЯ И СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Если между раскаленным источником света и дифракционной решеткой поместить пары металлов или каких-либо других атомов, то на фоне сплошного спектра появятся узкие темные линии (рис. 26а). Такие темные линии называют спектром поглощения. Каждый сорт атомов дает свой спектр поглощения, то есть свой характерный набор линий.



Разложение света в спектр дифракционной решеткой (ДР)

Если в качестве источника использовать раскаленные пары атомов, то оказывается, что их спектр испускания состоит из большого числа отдельных линий той или иной яркости (рис. 266). При этом положение этих ярких линий, то есть их длина волны  $\lambda_i$ , в точности совпадает с положением темных линий в спектре поглощения этих атомов. Иными словами, спектры поглощения и испускания данного сорта атомов совпадают (законы Кирхгофа). Каждый сорт атомов в раскаленном состоянии излучает характерный спектр, поэтому по спектрам испускания (или поглощения) можно определить состав атомов, излучающих свет.



Спектры поглощения (а) и испускания (б) атомов

Впервые яркие линии в спектрах излучения атомов обнаружил английский физик Тальбот в 1834 г. Поместив крупинки поваренной соли  $\text{NaCl}$  в пламя свечи, он обнаружил яркую желтую линию (это была одна из линий спектра излучения  $\text{Na}$ ), а поместив в пламя монохлорид стронция  $\text{SrCl}$  — увидел красную линию (это одна из линий  $\text{Sr}$ ). Тальбот писал: «Можно ожидать, что оптические исследования позволяют различать малейшие количества веществ точнее, чем химические способы». Действительно, современный спектральный анализ обладает огромной чувствительностью (он определяет наличие  $\sim 10^{-10}$  г вещества) и широко используется в промышленности и науке

# КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И ОБЛАСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Под названием спектральный анализ мы понимаем физический метод анализа химического состава вещества, основанный на исследовании спектров испускания и поглощения атомов или молекул. Эти спектры определяются свойствами электронных оболочек атомов и молекул, колебаниями атомных ядер в молекулах и вращением молекул, а также воздействием массы и структуры атомных ядер на положение энергетических уровней; кроме того они зависят от взаимодействия атомов и молекул с окружающей средой. В соответствии с этим спектральный анализ использует широкий интервал длин волн — от рентгеновых до микрорадиоволн. В спектральный анализ не входят масс-спектрометрические методы анализа, как не относящиеся к области использования электромагнитных колебаний. Задача ограничивается пределами оптических спектров. Однако и эта область достаточно широка, она охватывает вакуумную область ультрафиолетовых излучений, ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра. В практике современный спектральный анализ использует излучения с длиной волны примерно от 0,15 до 40—50. Различные типы спектрального анализа следует рассматривать с трех точек зрения.

## 1. По решаемым задачам:

1. элементный, когда устанавливается состав пробы по элементам;
2. изотопный, когда устанавливается состав пробы по изотопам;
3. молекулярный, когда устанавливается молекулярный состав пробы;
4. структурный, когда устанавливаются все; или основные структурные составляющие молекулярного соединения.

## 2. По применяемым методам:

1. эмиссионный, использующий спектры излучения, главным образом атомов. Однако возможен эмиссионный анализ и молекулярного состава, например в случае определения состава радикалов в пламенах и газовом разряде. Особым случаем эмиссионного анализа является люминесцентный анализ;
2. абсорбционный, использующий спектры поглощения, главным образом молекул и их структурных частей; возможен анализ по спектрам поглощения атомов;
3. комбинационный, использующий спектры комбинационного рассеяния твердых, жидких и газообразных проб, возбуждаемые монохроматическим излучением, обычно — светом отдельных линий ртутной лампы;
4. люминесцентный, использующий спектры люминесценции вещества, возбуждаемые главным образом ультрафиолетовым излучением или катодными лучами;
5. рентгеновский, использующий а) рентгеновские спектры атомов, получающиеся при переходах внутренних электронов в атомах, б) дифракцию рентгеновых лучей при прохождении их через исследуемый объект для изучения структуры вещества;
6. радиоспектроскопический, использующий спектры поглощения молекул в микроволновом участке спектра с длинами волн больше 1 мм.

## 3. По характеру получаемых результатов:

1. качественный, когда в результате анализа определяется состав без указания на количественное соотношение компонентов или дается оценка — много, мало, очень мало, следы;
2. полуколичественный, или грубоколичественный, или приближенный. В этом случае результат выдается в виде оценки со держания компонентов в некоторых более или менее узких интервалах концентраций в зависимости от применяемого метода приближенной количественной оценки. Этот метод благодаря его быстрой нашел широкое применение при решении задач, нетребующих точного количественного определения, например при сортировке металла, при оценке содержания геологических проб при поисках полезных ископаемых;
3. количественный, при котором выдается точное количественное содержание определяемых элементов или соединений в пробе.

Все эти типы анализа, за исключением качественных, используют упрощенные или точные методы фотометрирования спектров.

По способу регистрации спектров различаются следующие методы:

1. Визуальные при наблюдении спектров в видимой области с помощью простых или специализированных спектроскопов (стилоскоп, стилومتر). В ультрафиолетовой области возможно наблюдение сравнительно ярких спектров с помощью флуоресцирующих экранов, располагаемых вместо фотографической пластинки в кварцевых спектрографах. Применение электронно-оптических преобразователей позволяет визуально наблюдать спектры в ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях (до 12000Å).

2. Фотографические, использующие фотографическую пластинку или пленку для регистрации спектров с последующей обработкой.

3. Фотоэлектрические для ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областей, использующие фотоэлементы разных типов» фотоумножители и фотосопротивления (инфракрасная область). Фотоэлектрические методы иногда называются методами прямого анализа, т. е. анализа без посредства фотографической пластинки.

4. Термоэлектрические для инфракрасной области, в том числе далекой, с использованием термоэлементов, болометров и других типов термоэлектрических приемников. Рассмотренные выше типы спектрального анализа имеют ряд общих черт, поскольку все они используют спектры атомов или молекул как средство для проведения анализа. Действительно, во всех случаях необходимо в первую очередь получить спектр пробы, затем расшифровать этот спектр по таблицам или атласам спектров, т. е. найти в этом спектре линии или полосы, характерные для определяемых атомов, молекул или структурных элементов молекул. Этим ограничивается качественный анализ. Для получения количественной величины концентрации надо, кроме того, определить интенсивность этих характерных линий или полос (фотометрировать спектр), затем определить величину концентрации, используя зависимость между концентрацией и интенсивностью линий или полос. Зависимость эта "должна быть получена либо на основании теоретических соображений, либо эмпирическим путем в виде аналитической кривой, построенной на основе набора проб с заданными концентрациями (эталоны).

## СХЕМЫ АНАЛИЗА ПО ОПТИЧЕСКИМ СПЕКТРАМ ИСПУСКАНИЯ И СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Один атом за один акт поглощает или испускает только один фотон с определенной энергией (частотой). Вещество состоит из множества одинаковых атомов, способных переходить на разные энергетические уровни, испуская или поглощая фотоны разных частот.

**Спектральная линия** - совокупность всех фотонов одной и той же частоты.

**Спектр** - совокупность всех спектральных линий, принадлежащих данной частице.

**Спектр поглощения** (абсорбционный) - обусловлен энергетическим переходом из состояния с **меньшей** энергией в состояние с большей энергией.

**Спектр испускания** - обусловлен переходом из состояния с **большей** энергией в состояние с меньшей энергией. Спектры, **испускаемые** термически возбужденными частицами, называются **эмиссионными**.

Частицы вещества — атомы и молекулы — могут поглощать кванты энергии и переходить в возбужденное состояние, и затем чрезвычайно быстро (через  $10^{-1}$ - $10^{-14}$  с) возвращаются в основное состояние. Поглощение энергии вызывает переход электрона, находящегося **в атоме** на внешнем уровне, на более высокие энергетические уровни. Количество энергии, необходимое для того, чтобы вызвать такой электронный переход, сравнительно велико, *в частности, видимый или ультрафиолетовый свет, см. табл. или схему рис.1.*

### Молекулярные спектры

Для того чтобы вызвать электронные переходы **в молекулах**, необходимо воздействовать на них излучением примерно такой же энергии. Однако молекула имеет и множество других разрешенных состояний, поскольку поглощение энергии может быть связано не только с электронными переходами, но и с изменением вращательных и (или) колебательных состояний исследуемого соединения. Таким образом, оптические спектры молекул получаются при изменении трех видов внутренней энергии молекул: энергии электронов; энергии колебания



атомов в молекуле относительно некоторого положения равновесия; энергии вращения всей молекулы, подобно волчку, вокруг своей собственной оси, то есть:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{к}} + E_{\text{вр.}}$$

Каждому из этих видов внутренней энергии для молекул данного вещества соответствует свой набор энергетических уровней. Расстояние между уровнями, их количество и относительное расположение полностью определяется строением молекул вещества.

Возбуждая тот или иной вид внутренней энергии молекул, получают молекулярные спектры: вращательные; колебательные; электронные.

Для возбуждения вращательного спектра нужна небольшая энергия - 0,005 - 0,025 эВ, для колебания атомов в молекуле - 0,05 - 0,5 эВ, для возбуждения электронных спектров - 5 - 10 эВ. Однако в чистом виде не удастся получить электронные и колебательные спектры. Одновременно с возбуждением колебаний атомов изменяется и скорость вращения всей молекулы. Поэтому спектр получается колебательно-вращательным.

Для получения спектров поглощения надо на вещество направить излучение, необходимое для возбуждения того или иного вида внутренней энергии. Возбуждение электронных спектров осуществляется ультрафиолетовым и видимым излучением, колебательные спектры требуют квантов ИК-излучения, вращательные - квантов микроволнового излучения или дальнего ИК-излучения. *Волновые числа, соответствующие различным типам излучения приведены в табл.*

Энергия излучения падает в ряду:

УФ > видимое > ИК > микроволновое > радиочастотное

### Основной закон поглощения

**Сущность:** пучки монохроматического излучения проходят параллельно через пустую (или заполненную чистым растворителем) кювету сравнения и через кювету, заполненную исследуемым веществом или раствором в том же растворителе. Оба пучка попадают в приемник, где сравниваются по интенсивности  $I$  (прошедшего света) и  $I_0$  (падающего). Такой процесс повторяется при изменении длины волны (или частоты) во всем интервале измерения, в современных приборах автоматически регистрируется в виде спектра поглощения (*раздать спектры*).

Благодаря поглощению веществом энергии происходит **уменьшение** интенсивности света, прошедшего через раствор, которое характеризуется коэффициентом пропускания (или просто пропусканием):

$$T = I/I_0.$$

Взятый с обратным знаком десятичный логарифм пропускания называется оптической плотностью ( $A$ ):

$$-lgT = -lgI/I_0 = lg I_0/I = A.$$

Оптическая плотность характеризует поглощательную способность вещества - светопоглощение.

При использовании **монохроматического** излучения количественная зависимость степени поглощения излучения от экспериментальных факторов достаточно хорошо описывается объединенным законом Бугера-Ламберта-Бера.

**Закон: растворы одного и того же вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии.**

Зависимость величины оптической плотности (экстинкции) от концентрации раствора и от числа поглощающих молекул (толщины оптического слоя раствора, толщины кюветы) определяется математическим выражением закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = lg I_0/I = Kcl,$$

где  $K$  – молярный коэффициент поглощения,  $c$  – молярная концентрация вещества,  $l$  – толщина слоя раствора, см.  $K$  (молярный коэффициент поглощения или экстинкции) равен оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль/л и толщиной оптического слоя 1 см). Для раствора поглощающего вещества при постоянных концентрации и толщине поглощающего слоя величина  $A$  зависит от длины волны.

*Бугер и Ламберт установили прямо пропорциональную связь между  $A$  и  $l$ , а Бер — между  $A$  и  $c$ .* Отметим, что при выводе этого закона не делалось никаких предположений ни о природе поглощающей среды, ни о характере поглощаемого излучения, поэтому закон универсален. Он справедлив не только для спектрофотометрии, но и для

других **абсорбционных** спектроскопических методов (атомно-абсорбционных, ИК, рентгеновских). Поскольку связь между концентрацией и оптической плотностью ( $A$ ) **прямо пропорциональна**, то из всех возможных величин, характеризующих светопоглощение, именно **оптическую плотность** удобнее всего использовать в спектрофотометрии в качестве **аналитического** сигнала.

Графически электромагнитный спектр можно изобразить в виде кривой, по оси абсцисс которой отложена одна из величин, характеризующих энергию квантов ( $E$ ) или длину волны, а по оси ординат — интенсивность  $I$  (процессы эмиссии), либо оптическая плотность  $A$  (процессы абсорбции).

## АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЯ АТОМА

При химических реакциях ядра атомов остаются без изменений, изменяется лишь строение электронных оболочек вследствие перераспределения электронов между атомами. Способностью атомов отдавать или присоединять электроны определяются его химические свойства.

Электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу. Благодаря волновым свойствам электроны в атоме могут иметь только строго определенные значения энергии, которые зависят от расстояния до ядра. Электроны, обладающие близкими значениями энергии образуют энергетический уровень. Он содержит строго определенное число электронов - максимально  $2n^2$ . Энергетические уровни подразделяются на  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ - подуровни; их число равно номеру уровня.

### Квантовые числа электронов

Состояние каждого электрона в атоме обычно описывают с помощью четырех квантовых чисел: главного ( $n$ ), орбитального ( $l$ ), магнитного ( $m$ ) и спинового ( $s$ ). Первые три характеризуют движение электрона в пространстве, а четвертое - вокруг собственной оси.

Главное квантовое число ( $n$ ). Определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака. Принимает целые значения ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ) и соответствует номеру периода.

Главное квантовое число имеет значения:  $n=1,2,3,4$  и т.д.  $K,L,M,N\dots$  — буквенное обозначение уровня.

Из периодической системы для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома и какой энергетический уровень является внешним.

Пример.

Элемент кадмий  $Cd$  расположен в пятом периоде, значит  $n = 5$ . В его атоме электроны распределены по пяти энергетическим уровням ( $n = 1, n = 2, n = 3, n = 4, n = 5$ ); внешним будет пятый уровень ( $n = 5$ ).

Орбитальное квантовое число ( $l$ ) характеризует геометрическую форму орбитали. Принимает значение целых чисел от  $0$  до  $(n - 1)$ . Независимо от номера энергетического уровня, каждому значению орбитального квантового числа соответствует орбиталь особой формы. Набор орбиталей с одинаковыми значениями  $n$  называется энергетическим уровнем, с одинаковыми  $n$  и  $l$  - подуровнем.

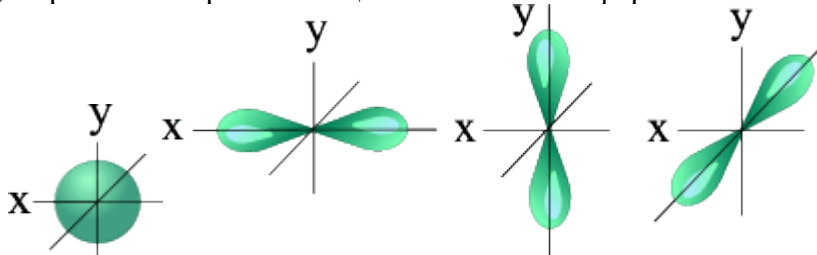
Для:

$l=0$   $s$ - подуровень,  $s$ - орбиталь – орбиталь сфера;

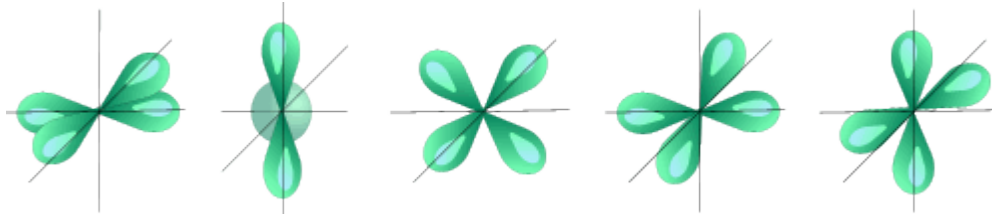
$l=1$   $p$ - подуровень,  $p$ - орбиталь – орбиталь гантель;

$l=2$   $d$ - подуровень,  $d$ - орбиталь – орбиталь сложной формы;

$l=3$   $f$ -подуровень,  $f$ -орбиталь – орбиталь еще более сложной формы



$S$  – орбиталь Три  $p$  – орбитали



Пять d – орбиталей

Ещё до появления модели Бора физики научились различать в спектрах близко расположенные линии, отличающиеся по внешнему виду. Одни из них (очень узкие) получили название «резких» (от англ. Sharp). Наиболее яркие линии назвали «главными» (от англ. Principle). Наблюдались более широкие линии – их назвали «размытыми» (diffuse). Ещё один сорт линий имеет название «фундаментальных» (от англ. Fundamental). По первым буквам английских названий говорили о наличии в спектрах испускания s-, p-, d- и f-линий. Применительно к модели Бора это означает, что в спектрах атомов более сложных, чем водород, постоянные электронные уровни могут состоять из нескольких близко расположенных подуровней:

- s-подуровень назван по «резкой» (sharp) линии,
- p-подуровень назван по «главной» (principal) линии,
- d-подуровень назван по «диффузной», «размытой» (diffuse) линии,
- f-подуровень назван по «фундаментальной» (fundamental) линии.

На первом энергетическом уровне ( $n = 1$ ) орбитальное квантовое число  $l$  принимает единственное значение  $l = (n - 1) = 0$ . Форма орбитали – сферическая; на первом энергетическом только один подуровень –  $1s$ .

Для второго энергетического уровня ( $n = 2$ ) орбитальное квантовое число может принимать два значения:

- $l = 0$ , s-орбиталь – сфера большего размера, чем на первом энергетическом уровне;
- $l = 1$ , p-орбиталь – гантель.

Таким образом, на втором энергетическом уровне имеются два подуровня –  $2s$  и  $2p$ .

Для третьего энергетического уровня ( $n = 3$ ) орбитальное квантовое число  $l$  принимает три значения:

- $l = 0$ , s-орбиталь – сфера большего размера, чем на втором энергетическом уровне;
- $l = 1$ , p-орбиталь – гантель большего размера, чем на втором энергетическом уровне;
- $l = 2$ , d-орбиталь сложной формы.

Таким образом, на третьем энергетическом уровне могут быть три энергетических подуровня –  $3s$ ,  $3p$  и  $3d$ .

Магнитное квантовое число ( $m$ ) характеризует положение электронной орбитали в пространстве и принимает целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ , включая 0. Это означает, что для каждой формы орбитали существует  $(2l + 1)$  энергетически равноценных ориентации в пространстве.

Для s-орбитали ( $l = 0$ ) такое положение одно и соответствует  $m = 0$ . Сфера не может иметь разные ориентации в пространстве.

Для p-орбитали ( $l = 1$ ) – три равноценные ориентации в пространстве ( $2l + 1 = 3$ ):  $m = -1, 0, +1$ .

Для d-орбитали ( $l = 2$ ) – пять равноценных ориентаций в пространстве ( $2l + 1 = 5$ ):  $m = -2, -1, 0, +1, +2$ .

Таким образом, на s-подуровне – одна, на p-подуровне – три, на d-подуровне – пять, на f-подуровне – 7 орбиталей.

Спиновое квантовое число ( $s$ ) характеризует магнитный момент, возникающий при вращении электрона вокруг своей оси. Принимает только два значения  $+1/2$  и  $-1/2$  соответствующие противоположным направлениям вращения.

## АТОМНО – ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ

Атомно-эмиссионный анализ (АЭА) основан на качественном и количественном определении атомного состава вещества путём получения и изучения спектров эмиссии атомов, входящих в состав вещества.

При АЭА анализируемая проба вещества вводится в источник возбуждения спектрального прибора. В источнике возбуждения данная проба подвергается сложным процессам, заключающимся в плавлении, испарении, диссоциации молекул, ионизации атомов, возбуждении атомов и ионов.

Возбуждённые атомы и ионы через очень короткое время ( $\sim 10^{-7}-10^{-8}$ с) самопроизвольно возвращаются из неустойчивого возбуждённого состояния в нормальное или промежуточное состояние. Это приводит к излучению света с частотой  $\nu$  и появлению спектральной линии.

Общую схему атомной эмиссии можно представить так:



Степень и интенсивность протекания этих процессов зависит от энергии источника возбуждения (ИВ).

Наиболее распространёнными ИВ являются: газовое пламя, дуговые и искровые разряды, индукционно связанная плазма (ИСП). Их энергетической характеристикой можно считать температуру.

Количественный АЭА основан на зависимости между концентрацией элемента и интенсивностью его спектральных линий, которая определяется формулой Ломанина:

$$I = a \cdot c^b,$$

где  $I$  - интенсивность спектральной линии определяемого элемента;  $c$  - концентрация;  $a$  и  $b$  - константы.

Величины  $a$  и  $b$  зависят от свойств аналитической линии, ИВ, соотношения концентраций элементов в пробе, поэтому зависимость  $I = f(c)$  обычно устанавливается эмпирически для каждого элемента и каждого образца. На практике обычно пользуются методом сравнения с эталоном.

При количественных определениях используют в основном фотографический способ регистрации спектра. Интенсивность спектральной линии, получаемой на фотопластинке, характеризуется ее почернением:

$$S = \lg \frac{I_0}{I},$$

где  $S$  - степень почернения фотопластинки;  $I_0$  - интенсивность света проходящего через незачерненную часть пластинки, а  $I$  - через зачерненную, т.е. спектральную линию. Измерение почернения спектральной линии проводят по сравнению с почернением фона или по отношению к интенсивности линии сравнения. Полученная разность почернений ( $\Delta S$ ) прямо пропорциональна логарифму концентрации ( $c$ ):

$$\Delta S = K \lg c.$$

При методе трех эталонов на одной фотопластинке фотографируют спектры трех эталонов с известным содержанием элементов и спектр анализируемого образца. Измеряют почернение выбранных линий. Строят градуировочный график, по которому находят содержание изучаемых элементов.

В случае анализа однотипных объектов применяют метод постоянного графика, который строят по большому числу эталонов. Затем в строго одинаковых условиях снимают спектр образца и одного из эталонов. По спектру эталона проверяют не произошло ли смещение графика. Если смещения нет, то неизвестную концентрацию находят по постоянному графику, а если есть, то величину смещения учитывают с помощью спектра эталона.

При количественном АЭА погрешность определения содержания основы составляет 1-5%, а примеси - до 20%. Визуальный метод регистрации спектра быстрее, но менее точен, чем фотографический.

По аппаратному оформлению можно выделить АЭА с визуальной, фотографической и фотоэлектрической регистрацией и измерением интенсивности спектральных линий.

Визуальные методы (регистрация с помощью глаза) можно использовать только для исследования спектров с длинами волн в области 400 - 700 нм. Средняя спектральная чувствительность глаза максимальна для желто-зеленого света с длиной волны  $\sim 550$  нм. Визуально можно с достаточной точностью установить равенство интенсивностей линий с ближайшими длинами волн или определить наиболее яркую линию. Визуальные методы делятся на стилоскопические и стилосметрические.

## ГИДРОЛИЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Для всех галогенидов мышьяка и его аналогов характерны три основных типа химических реакций: термическая диссоциация, гидролиз и комплексообразование. Низшим галогенидам, кроме того, свойственны реакции диспропорционирования. Наиболее характерна термическая диссоциация для пентагалогенидов, протекающая по схеме.

Наиболее важными химическими процессами являются окисление, восстановление, гидролиз и комплексообразование. В окислении и восстановлении лидирующую роль в водных экосистемах обычно играют энзиматические реакции в клетках микроорганизмов, принадлежащих к различным таксономическим группам.

Изучение состава и строения сольватных оболочек ионов в растворе путем анализа свойств одних только растворов затруднено вследствие наличия других химических процессов (для примера укажем гидролиз и комплексообразование). В связи с этим результаты разных авторов, использующих для этих целей ИК- спектроскопию, часто находятся в противоречии и не могут дать сколько-нибудь определенных сведений о межмолекулярном взаимодействии с водой. Этот вопрос можно также решать путем изучения состояния воды непосредственно в кристаллогидратах.

Растворимость твердого вещества больше, чем растворимость, рассчитанная из выфазнения для произведения растворимости, если составляющие его ионы (один тип или более) участвуют в двухфазном распределении или в побочных равновесных процессах в водной фазе — реакциях гидролиза и комплексообразования.

Явления гидратации, гидролиза и комплексообразования редко наблюдаются в чистом виде. В зависимости от роли каждого из этих процессов в растворах могут присутствовать смешанные комплексы переменной природы. Гидролиз и комплексообразование ионов плутония зависят от величины ионного потенциала.

Ионные потенциалы и, соответственно, склонность к гидролизу и комплексообразованию уменьшаются в ряду.

На основании изложенного выше материала можно проследить, что склонность ионов плутония к реакциям гидролиза и комплексообразования уменьшается в ряду.

В настоящей главе рассмотрены гидролиз и комплексообразование ионов висмута в растворах.

Лигандами при образовании смешанных гидроксокомплексов могут быть как нейтральные молекулы, так и анионы кислот [10, с. 96]. Если анион принадлежит сильной кислоте, гидролиз и комплексообразование будут конкурирующими процессами.

Роль комплексообразования в гидролизе солей элементов второй группы была посвящена также работа Л. С. Лилича и Ю. В. Варшавского [1], в которой рассматривался гидролиз галогенидов элементов дополнительной подгруппы второй группы Периодической системы. Авторы исходили из положения, что если одна из молекул воды, окружающих гидратированный ион, будет заменена на адденд, обладающий отрицательным зарядом, то степень деформации остальных молекул воды, окружающих комплексный ион, должна уменьшиться, а следовательно, уменьшается и его стремление к приобретению электрона. Из этого можно было бы сделать вывод о прямой связи между уменьшением степени гидролиза и прочностью образованного комплекса. Однако это положение, несомненно, имеет место только в том случае, когда аддендом является кислотный остаток сильной кислоты (как это было в работе). Если же аддендом является кислотный остаток слабой кислоты, как, например, ион циана, то нельзя забывать и о возможности воздействия подобного аниона на молекулу воды и другим способом. Можно предположить, что, попадая в сферу центрального иона, такой адденд, как и в предыдущем случае, уменьшает депротонизацию молекул воды, но одновременно анионы, остающиеся во внешней сферегидратированного комплекса, могут вызывать депротонизацию воды и тем самым усиливать гидролиз. В таких случаях было бы гораздо сложнее установить прямую связь между гидролизом и комплексообразованием.

Важное значение имеет и аналитическая химия благородных металлов, особенно платиновых. Она весьма сложна и развивается не так интенсивно, как хотелось бы. Разработка химических методов выделения, концентрирования и определения платиновых металлов требует обширных и надежных данных об их состоянии и реакционной способности в зависимости от условий. Хотя за многие десятилетия накоплен огромный материал о степенях окисления платиновых металлов, их реакциях гидролиза и комплексообразования, имеющихся сведений недостаточно. Поэтому изучение состояния и поведения элементов платиновой группы в разнообразных средах, особенно в растворах различного состава, остается актуальной задачей. К числу частных, но важных задач можно отнести нахождение новых способов преодоления кинетической.

Комплексообразование. Цирконий и гафний в высокой степени склонны к гидролизу и комплексообразованию, причем гидролиз также может рассматриваться как комплексообразование с ионом  $\text{OH}^-$ , всегда присутствующим в растворе. В силу этого изучение комплексообразования циркония и гафния с каким-либо анионом осложняется конкурирующим процессом гидролиза. По этой причине количественных данных, характеризующих комплексообразование обоих элементов, особенно гафния, недостаточно. В силу своего химического сродства цирконий и гафний образуют комплексные соединения одинакового типа. Во всех случаях комплексные соединения циркония более устойчивы, чем гафния. Исключения составляют роданидные комплексы, благодаря чему возможно эффективное разделение элементов экстракцией, при которой в органическую фазу извлекается гафний.

О возможности использования люминесценции урана для исследования процессов гидролиза и комплексообразования сообщалось на стр. 10.

Степень гидролиза и образование комплексов уменьшается в следующем порядке  $M^{+} > MO^{+} > M^{2+} > MO^{2+}$ . Ион  $MO_2$  можно рассматривать как большой однозарядный катион типа катионов щелочных металлов. Очевидно, относительно высокая способность к гидролизу и комплексообразованию ионов  $MO_2$  связана с высоким зарядом у атомов металла. Для ионов  $M^{+}$  и  $M^{2+}$ , начиная примерно с урана, степень гидролиза растет с увеличением атомного номера, однако у двух других ионов,  $MO$  и  $MO_2^{+}$ , степень гидролиза уменьшается с ростом атомного номера.

Очень низкое значение константы гидролиза  $K_{гидролиз}$  соответствует свойствам этого специфического иона и незначительной способности его к гидролизу и комплексообразованию. По сравнению с  $K_{гидролиз}$  ион  $NpO$  обладает большими кислотными свойствами.

Низшие галогениды имеют солеобразный характер, а  $NpF_3$  похож на легколетучий  $UF_6$ . Все галогениды, особенно отвечающие высоким степеням окисления, склонны к гидролизу и комплексообразованию.

Ионы трансактиниевых элементов, в том числе и плутония, с зарядами  $3^{+}$  и  $4^{+}$  существуют в водных растворах в отсутствие гидролиза и комплексообразования в виде сильно гидратированных катионов. Пятивалентные и шестивалентные ионы в кислых растворах представляют собой кислородсодержащие катионы типа  $MO_2^{+}$  и обладают линейной структурой.

Наиболее устойчив из них ион  $KrO$ . Ионы нептуния склонны к гидролизу и комплексообразованию. Из соединений четырехвалентного нептуния наиболее изучены оксид (IV)  $KrO_2$  — коричневый кристаллический порошок, нерастворимый в кислотах, кроме смеси серной кислоты с броматом калия, и гидроксид  $Kr(OH)_4 \cdot nH_2O$  — легко растворимая в кислотах студенистая зеленовато-серая масса. Гидроксид нептуния получается при осаждении солей  $Kr^{4+}$  аммиаком и используется для получения солей нептуния. Теплоты образования некоторых соединений нептуния.

Пусть в системе содержится  $xC$  молей металла и  $(1-x)C$  молей реагента. Реагент вводится в виде раствора в органическом растворителе металл находится в водном растворе, содержащем буферный раствор и достаточно большой солевой фон, чтобы обеспечить постоянство pH и ионной силы. Допускаем, что объемы фаз равны и растворители совершенно не смешиваются друг с другом. Считаем, кроме того, что в водной фазе отсутствуют другие комплексные формы,

содержащие металл (кроме МА), т. е. продукты ступенчатого комплексообразования с реагентом, продукты гидролиза и комплексообразования с другими веществами.

Цирконий в водных растворах характеризуется большой склонностью к гидролизу и комплексообразованию он количественно осаждается щелочами, аммиаком, фосфорной кислотой, иодидами, селенистой кислотой, л-бромминдальной кислотой, дифенилуксусной кислотой, таннином и купфероном. Из раствора фторида цирконий может быть осажден ионами  $\text{Ca}^2+$ ,  $\text{Sr}^2+$ ,  $\text{Ba}^2+$  в виде фтороцирконата.

С уменьшением ионного радиуса в ряду актиноидов степень гидролиза и способность к комплексообразованию растут с ростом порядкового номера. Для одного и того же элемента последняя падает в ряду  $\text{MeOg} > \text{MeO}$ . Относительно высокая способность к гидролизу и комплексообразованию у больших-по размеру ионов  $\text{MeO}$  и  $\text{MeO}$  связана с большим зарядом металла. По способности связывать ионы актинидных элементов. После конечной точки эти экспериментально полученные кривые значительно отличаются по форме от теоретически рассчитанных — значительно более пологих (пятиэлектронное восстановление). В связи со строгой симметрией кривых напрашивается вывод, что потенциал после конечной точки определяется парой  $\text{Mn}^{IV} - \text{Mn}^{III}$ . И действительно, этот вывод подтверждается в тех случаях, когда в растворе содержатся сульфат-, фосфат- и другие ионы, стабилизирующие  $\text{Mn}^{IV}$  (см. разд. 17-1). Почти одинаковое действие серной и фосфорной кислот до конечной точки и после нее согласуется с тем фактом, что системы  $\text{Mn}^{IV} - \text{Mn}^{III}$  и  $\text{Pb}^{IV} - \text{Pb}^{II}$  ведут себя аналогично в отношении изменений коэффициентов активности, а также гидролиза и комплексообразования.

Ион пятивалентного плутония  $\text{PuO}_2^+$  обладает малой способностью к гидролизу и комплексообразованию. Титрованием щелочью раствора  $\text{Pu}^{IV}$  для реакции.

Метод ионного обмена позволяет определять такие важные характеристики состояния, как знак и значение заряда ионов в растворе, а также является достаточно надежным и удобным для изучения гидролиза и комплексообразования. Этот метод особенно полезен при исследовании состояния радиоактивных изотопов, поскольку он применим к микросодержаниям исследуемого вещества (типичный случай для радиохимии).

Результаты, полученные при решении примеров, показывают, какие значительные осложнения могут возникнуть из-за гидролиза и комплексообразования в растворе даже такой простой соли как нитрат свинца. Еще сложнее системы, в которых возможно ступенчатое комплексообразование. С такими системами химики столкнулись уже давно, но особенно много новых, важных для аналитической химии случаев ступенчатого комплексообразования исследовал за последние годы А. К. Бабко. Как это видно из данных табл. IV, ступенчатое комплексообразование наблюдается для всех решительно аммиакатов и ацидоком-

Таким образом, в случае  $\text{Ag}^+$  гидролиз и комплексообразование значений равновесных концентраций  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  -ионов не изменяют.

С использованием кулонометрических методов определяют эквивалентные веса [922], изучают стехиометрию и механизм реакций окисления, гидролиза и комплексообразования [235, 923—928], исследуют кинетику реакций [929—932] и каталитические процессы [933—935]. Очень широко применяется техника микрокулонометрии для определения числа электронов, принимающих участие в реакциях окисления-восстановления самых разнообразных органических и неорганических соединений [150, 936, 937]. Кулонометрические методы успешно используют при микро- и ультрамикроразделениях

Найденная Костаческу [20] молярная электропроводность растворов  $\text{OFj}$  (158,7, 184,0 и 191,9 олг см при разведениях 100, 500 и 1000 л моль) соответствует значениям, которые можно было бы ожидать в отсутствие гидролиза и комплексообразования.

Гидролиз и комплексообразование — тесно связанные явления, и поэтому они обсуждаются одновременно. У небольших многозарядных ионов актинидов типа  $M^{+}$  гидролиз (взаимодействие с водой) и комплексообразование проявляются очень сильно. Например, ион  $Pu^{+}$  интенсивно гидролизует и образует весьма прочные анионные комплексы. Гидролиз  $Pu^{+}$  особенно интересен тем, что в этом случае образуются полимеры в форме положительно заряженных коллоидов молекулярный вес и размер частиц полимеризованного плутония (IV) зависит от метода приготовления. Имеются сведения о полимерах плутония с молекулярным весом вплоть до Ю о.

Аналитическая химия — наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их структуры. Особую актуальность аналитическая химия приобрела в настоящее время, поскольку основным фактором неблагоприятного антропогенного воздействия на природу являются химические загрязнения. Определение их концентрации в различных природных объектах становится важнейшей задачей.

В решении крупнейших общечеловеческих проблем (проблема сырья, продовольствия, атомной энергетики, космонавтики, полупроводниковой и лазерной техники) ведущее место принадлежит аналитической химии. Основой экологического мониторинга является совокупность различных химических наук, каждая из которых нуждается в результатах химического анализа, поскольку химическое загрязнение — основной фактор неблагоприятного антропогенного воздействия на природу. Целью аналитической химии становится определение концентрации загрязняющих веществ в различных природных объектах. Ими являются природные и сточные воды различного состава, донные отложения, атмосферные осадки, воздух, почвы, биологические объекты и т.д. Широкое внедрение высокоэффективных мер контроля над состоянием окружающей природной среды, не ликвидируя болезнь в корне, очень важно для диагностики. Эффект в этом случае может быть получен намного быстрее и с наименьшими затратами. Система контроля дает возможность вовремя обнаружить вредные примеси и локализовать источник загрязнения. Вот почему роль аналитической химии в охране окружающей среды приобретает все большее значение. Аналитическая химия — это наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их структуры. Цель изучения аналитической химии — освоение современных методов анализа веществ и их применение для решения народно-хозяйственных задач. Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии. Методика анализа — подробное описание выполнения аналитических реакций с указанием условий их выполнения. Ее задачей является овладение навыками эксперимента и сущностью аналитических реакций. Методы аналитической химии основаны на различных принципах. 1.3



## КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

По объектам анализа: неорганический и органический.

По цели: качественный и количественный.

Количественный анализ позволяет установить количественные соотношения составных частей данного соединения или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный анализ дает возможность определить содержание отдельных компонентов анализируемого вещества или общее содержание определяемого вещества в исследуемом объекте. Методы качественного и количественного анализа, позволяющие определить в анализируемом веществе содержание отдельных элементов, называют элементным анализом; функциональных групп – функциональным анализом; индивидуальных химических соединений, характеризующихся определенной молекулярной массой, – молекулярным анализом. Совокупность разнообразных химических, физических и физико-химических методов разделения и определения отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем, различающихся по свойствам и физическому строению и ограниченных друг от друга поверхностями раздела, называют фазовым анализом.

По способу выполнения: химические, физические и физико-химические (инструментальные) методы.

По массе пробы: макро– ( $>> 0,10\text{г}$ ), полумикро– ( $0,10 - 0,01\text{г}$ ), микро– ( $0,01 - 6 \cdot 10^{-6} \text{ г}$ ), ультрамикроанализ ( $< 10 \text{ г}^{-6}$ ).

**ИНДИКАТОРЫ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ** Индикаторы – это сложные органические кислоты или гидроксиды, при диссоциации которых происходит изменение структуры их молекул,

т.е. Появление или исчезновение хромофорных групп. Область значений рн, в которой индикатор изменяет свою окраску, называется интервалом перехода индикатора. Его можно рассчитать по формуле  $pH = pK_{инд} \pm 1$  Вместо интервала перехода окраски индикатора пользуются также показателем титрования индикатора ( $pT$ ).  $pT$  – это оптимальное значение рн титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, свидетельствующее об окончании титрования. Значения величины  $pT$  приблизительно совпадают со значениями величин  $pK_{инд}$ . Практически индикаторы применяли давно, но первая попытка в объяснении их действия была сделана в 1894 году Оствальдом, создавшим так называемую ионную теорию. Согласно этой теории индикаторы имеют различную окраску в молекулярном и ионном состояниях. Окраска 1 окраска 2  $HInd + \rightleftharpoons +$  При изменении  $[H^+]$  + равновесие смещается ( $[H^+] \rightarrow$ ;  $[H^+] \leftarrow$ ) + + . Так как интервал перехода индикаторов зависит от  $pK$ , то чем более сильная кислота  $HInd$ , тем в более кислой области находится интервал перехода индикатора (см. Табл. 3.1).

3.1 Интервалы перехода некоторых индикаторов

Индикатор	рТ	Интервал перехода, рн	нейтральная	кислая	щелочная
Лакмус	7	$5,0-8,0$	фиолетовый	красный	синий
Фенолфталеин	9	$8,0-10,0$	бесцветный	бесцветный	малиновый
Метилоранж	4	$3,1-4,4$	оранжевый	красный	жёлтый
Метиловый красный	5	$4,4-6,2$	красный	красный	жёлтый

Согласно хромофорной теории (Ганч), изменение окраски индикаторов связано с обратимой перегруппировкой атомов в молекуле органического соединения. Такая обратимая перегруппировка в органической химии называется таутомерией. Если в результате таутомерного изменения строения в молекуле органического соединения появляются особые группировки, называемые хромофорами, то органическое вещество приобретает окраску. Когда таутомерное превращение ведет к изменению строения хромофора – окраска изменяется; если же после перегруппировки молекула не содержит более хромофора – окраска исчезнет. Группы атомов, которые содержат одну или несколько кратных связей, вызывающие избирательное поглощение электромагнитных колебаний в УФ области называются хромофорами. В роли хромофорных групп могут выступать группировки атомов и связей, как  $-N=N-$ ,  $=C=S$ ,  $-N=O$ , хиноидные структуры и т.д. Согласно ионно-хромофорной теории, изменение окраски индикаторов обусловлено переходом из ионной формы в молекулярную, и наоборот, сопровождающегося изменением структуры индикаторов. Таким образом, один и тот же индикатор может существовать в двух формах с разным строением молекул, причем эти формы могут переходить одна в другую, и в растворе между ними устанавливается равновесие. В качестве примера можно рассмотреть структурные изменения в молекуле типичного кислотноосновного индикатора – фенолфталеина под действием растворов щелочей и кислот (при различных значениях рн). Реакция, в результате которой благодаря таутомерной перестройке структуры молекулы фенолфталеина в ней возникает хромофорная группировка, обуславливающая появление окраски, протекает согласно следующему уравнению: В щелочной среде образуется двунариевая соль, имеющая хиноидное строение, что вызывает окраску индикатора. Смещение равновесия между таутомерными формами происходит постепенно. Поэтому и цвет индикатора изменяется не сразу, а переходя через смешанную окраску к цвету анионов. Практически, когда частиц окрашенной формы меньше 10 %, их цвет не обнаруживается. Окраска становится наиболее резкой, когда окрашенных частиц более 90 %.

3.3.1 ВЫБОР ИНДИКАТОРА

- 1 Интервал перехода индикатора должен совпадать со скачком титрования или хотя бы частично касаться точки эквивалентности.
- 2 Индикатора надо добавлять мало, так как, являясь протолитом, он взаимодействует с определяемым веществом или титрантом.
- 3 Практически всегда имеет место ошибка, связанная с несовпадением точки эквивалентности с конечной точкой титрования.
- 4 Индикаторная ошибка титрования должна быть незначительной.
- 5 Чем меньше скачок титрования, тем труднее выбрать индикатор.

3.4 Титрование сильной кислоты сильным основанием

Предположим, что для титрования взято 100 см<sup>3</sup> 0,1н раствора hcl, который титруется 0,1н раствором naoh (табл. 3.2).

3.2 Результаты расчетов значений рн при титровании hcl раствором naoh

% нейтрализации (объем раствора naoh, см <sup>3</sup> )	3 [H <sup>+</sup> ], моль/дм <sup>3</sup>	+ рн	0	10	1	1,00	90,0	3	1	5,3	10
190	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—

АНАЛИЗ КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ: Линия эквивалентности % нейтрализации

Линия нейтральности – в начале титрования и после точки эквивалентности рн изменяется медленно, а в ТЭ – быстро; – скачок титрования – (4.3 – 9.7). Следовательно, титрование сильной кислоты раствором сильной щелочи, возможно, проводить в присутствии метилоранжа, метилового красного и фенолфталеина; – с повышением концентрации титруемого и стандартного растворов увеличивается скачок титрования. Чем выше температура титруемого раствора, тем меньше скачок титрования.

### 3.5 ТИТРОВАНИЕ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

Предположим, что для титрования взято 100 см<sup>3</sup> 0,1н раствора СН<sub>3</sub>СООН, который титруется 0,1н раствором NaOH. Расчет [H<sup>+</sup>] и рн в процессе титрования: До начала титрования [H<sup>+</sup>] = c<sub>к</sub> / K<sub>к</sub> = c / K<sub>к</sub>, (3.5) где c<sub>к</sub> = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, K<sub>к</sub> = 1,8 · 10<sup>-5</sup>. Если прилить к титруемой уксусной кислоте 50; 90; 99,9 см<sup>3</sup> 0,1н раствора NaOH, то наряду со свободной СН<sub>3</sub>СООН в растворе появится продукт нейтрализации уксусной кислоты – ацетат натрия. Уксусная кислота с ее солью образует буферный раствор. Во всех промежуточных точках титрования, предшествующих точке эквивалентности, расчет [H<sup>+</sup>] + проводят по формуле: c<sub>к</sub> / K<sub>к</sub> [H<sup>+</sup>] = c<sub>с</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>с</sub>, (3.6) где c<sub>с</sub> – концентрация соли, которую рассчитывают по формуле общ NaOH NaOH c<sub>с</sub> V<sub>с</sub> / V<sub>с</sub> + c<sub>к</sub> V<sub>к</sub> = (3.7) При добавлении 50,0 см<sup>3</sup> прореагирует 50 % уксусной кислоты. Следовательно, в растворе останется 0,05 моль/дм<sup>3</sup> недиссоциированных молекул кислоты и 0,05 моль/дм<sup>3</sup> ацетат-ионов. Подставив эти значения в расчетную формулу, получим концентрацию ионов водорода в растворе 5 5 3 1,8 10<sup>-5</sup> 1,8 10<sup>-5</sup> моль ион/дм<sup>3</sup> 0,05 0,05 [H<sup>+</sup>] = c<sub>с</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>с</sub> = 0,05 / 1,8 · 10<sup>-5</sup> + 0,05 = 2,78 · 10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> и т.д. 90 0,1 10 0,1 [H<sup>+</sup>] 1,8 10<sup>-5</sup> 6 3 = c<sub>с</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>с</sub> = 0,05 / 1,8 · 10<sup>-5</sup> + 0,05 = 2,78 · 10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> и т.д. В точке эквивалентности образуется СН<sub>3</sub>COONa – соль, гидролизующаяся по аниону – OH<sup>-</sup>: – – СН<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + НОН ↔ СН<sub>3</sub>СООН + ОН<sup>-</sup> Чем слабее кислота, тем больше равновесие смещается в сторону прямой реакции. Следовательно, [OH<sup>-</sup>] – в растворе определяется способностью к диссоциации слабой кислоты, т.е. значением ее константы диссоциации: [OH<sup>-</sup>] [H<sup>+</sup>] / [СН<sub>3</sub>СООН] = K<sub>к</sub> (3.8) В это выражение не входит интересующая величина [OH<sup>-</sup>] – . Для вывода формулы разделим почленно выражение ионного произведения воды K<sub>w</sub> [H<sup>+</sup>] [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup> (3.9) на эту величину и получим: [СН<sub>3</sub>СООН] [H<sup>+</sup>] [OH<sup>-</sup>] / [СН<sub>3</sub>СООН] = K<sub>к</sub> / K<sub>w</sub> + c<sub>с</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>с</sub> = или, сократив [H<sup>+</sup>] + в числителе и знаменателе, получим: K<sub>к</sub> / K<sub>w</sub> [СН<sub>3</sub>СООН] [OH<sup>-</sup>] / [СН<sub>3</sub>СООН] = c<sub>с</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>с</sub> + c<sub>с</sub> / c<sub>к</sub> (3.10) Эта константа характеризует способность соли гидролизываться. Из уравнения гидролиза следует, что [СН<sub>3</sub>СООН] [OH<sup>-</sup>] = c<sub>с</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>с</sub>, а c<sub>с</sub> [СН<sub>3</sub>СООН] = c<sub>с</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>с</sub>. Тогда [OH<sup>-</sup>] = c<sub>с</sub> / K<sub>к</sub> + c<sub>с</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>с</sub> = или [OH<sup>-</sup>] = c<sub>с</sub> / K<sub>к</sub> + c<sub>с</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>с</sub> (3.11) После точки эквивалентности среда щелочная [OH<sup>-</sup>] = c<sub>с</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>с</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>с</sub>. Результаты титрования СН<sub>3</sub>СООН раствором NaOH представлены в табл. 3.3.

### 3.3 Результаты расчетов значений рн при титровании СН<sub>3</sub>СООН раствором NaOH

Объем NaOH, см <sup>3</sup>	[H <sup>+</sup> ], моль/дм <sup>3</sup>	рн
50,0	5,18 · 10 <sup>-5</sup>	4,74
90,0	6,20 · 10 <sup>-5</sup>	5,69
99,9	5,18 · 10 <sup>-5</sup>	7,74
100,0	9,9 · 10 <sup>-5</sup>	8,72
100,1	10 <sup>-10</sup>	10,00
101,0	10 <sup>-11</sup>	11,00
110,0	10 <sup>-12</sup>	12,00

На основании этих данных строят кривую титрования СООН СН<sub>3</sub> раствором NaOH (рис.3.2). Рис.3.2 Кривая титрования СН<sub>3</sub>СООН раствором NaOH Анализ кривой титрования – ТЭ находится в щелочной среде рн = 8,72; – исходная точка титрования находится в менее кислой среде, чем при титровании сильной кислоты; – скачок титрования невелик (7,74 – 10,00); при титровании следует использовать в качестве индикатора фенолфталеин; – кривая несимметрична по отношению к линии нейтральности. Величина скачка титрования зависит от концентрации и температуры, а также константы диссоциации кислоты. Если K<sub>к</sub> меньше 10<sup>-7</sup>, вообще эту кислоту оттитровать раствором щелочи нельзя, так как почти нет скачка титрования.

### 3.6 Титрование слабого основания сильной кислотой

Исходный раствор NH<sub>3</sub> в H<sub>2</sub>O имеет щелочную реакцию (рн > 7). При титровании образуется буферная смесь NH<sub>4</sub>OH NH<sub>4</sub>Cl + H<sub>2</sub>O. В точке эквивалентности соль NH<sub>4</sub>Cl гидролизуеться по катиону, в растворе накапливаются [H<sup>+</sup>] + –ионы. Рассмотрим пример титрования 20 см<sup>3</sup> 0,1н раствора NH<sub>3</sub> 0,1н раствором HCl. Исходный раствор – слабое основание, для которого [OH<sup>-</sup>] = K<sub>о</sub> · c<sub>о</sub> и рн = 11,12 – c<sub>о</sub>. До точки эквивалентности расчет роH и рн проводят по формуле: [OH<sup>-</sup>] = K<sub>о</sub> · c<sub>о</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>к</sub>, тогда [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup> / [H<sup>+</sup>] + c<sub>к</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>к</sub> = . (3.12) В точке эквивалентности расчет [H<sup>+</sup>] ведут по формуле для солей, гидролизующихся по аниону: + NH<sub>4</sub>Cl + НОН ↔ NH<sub>4</sub>ОН + H<sup>+</sup>; [H<sup>+</sup>] = c<sub>к</sub> / K<sub>к</sub> + c<sub>к</sub> / c<sub>к</sub> + c<sub>к</sub> = + . (3.13) Линия эквивалентности vNaOH, см<sup>3</sup> Линия нейтральности После точки эквивалентности среда кислая, что обусловлено избытком титранта HCl. Результаты титрования представлены в табл. 3.4.

### 3.4 Результаты расчетов значений рн растворов при титровании NH<sub>4</sub>ОН раствором HCl

Прибавлено HCl, см <sup>3</sup>	[H <sup>+</sup> ], моль-ион/дм <sup>3</sup>	рн
0	12,13 · 10 <sup>-11</sup>	11,12
8,9	15 · 10 <sup>-11</sup>	7,96
19,9	7,87 · 10 <sup>-11</sup>	6,94
19,98	7,17 · 10 <sup>-11</sup>	6,24
20,00	6,18 · 10 <sup>-11</sup>	5,27
20,10	4,39 · 10 <sup>-11</sup>	3,60
21,00	3,40 · 10 <sup>-11</sup>	2,61
25,00	2,89 · 10 <sup>-11</sup>	1,95

Соответствующая кривая представлена на рис. 3.3 Рис. 3.3 Кривая титрования слабого основания(0,1н NH<sub>3</sub>) сильной кислотой (0,1н HCl) Таким образом, характерные признаки кривой

титрования слабого основания сильной кислотой следующие : – исходная точка лежит в слабощелочной среде; – точка эквивалентности лежит в слабокислой среде; – средняя часть кривой пологая вследствие буферного действия иона  $+ NH_4$  ; – скачок титрования небольшой – приблизительно между  $pH = 4$  и  $pH = 6$ . 3.7 Ошибки кислотно-основного титрования Результаты определения содержания какого-либо компонента при проведении количественного анализа всегда отличаются от его истинного значения. Эти ошибки могут быть как случайными, так и систематическими и имеют различную природу. 1 Субъективные ошибки обусловлены несовершенством измерительных приборов и глаза, неточностью взвешивания. Для уменьшения этих ошибок следует пользоваться градуированной измерительной посудой (бюретки, пипетки, мерные колбы и т.д.). Расход титранта в бюретке должен быть не

Менее 15 – 25 см<sup>3</sup> . 2 Индикаторные ошибки. Иногда индикаторную ошибку титрования называют просто ошибкой титрования, т.е. Величина, найденная в конечной точке, за вычетом величины, отвечающей точке эквивалентности. Такое определение универсально и справедливо для всех титриметрических методов. Эти ошибки обусловлены тем, что титрование должно быть закончено при  $pH = 7$ , а практически при использовании индикаторов оно заканчивается либо в кислой, либо в щелочной средах. Водородная (протонная) ошибка титрования обусловлена недотитрованием сильной кислоты сильной щелочью ( $H^+$  нед) или перетитрованием сильного основания сильной кислотой ( $H^+$  пер). Эта ошибка обусловлена присутствием  $H^+$  –ионов в конечной точке титрования. При титровании сильной кислоты (0,1н hcl ) сильным основанием (0,1н naoh ) с метиловым оранжевым с  $p_t = 4$ , титрование заканчивается при  $pH = 4$  (в кислой среде). При начальном объеме ( $V_1$ ) и конечном объеме ( $V_2$ )  $100\% \text{ н } 10 \text{ Н } 1 \text{ 2 } p_t \text{ нед } \% \cdot \cdot \cdot = - + V V$  . Гидроксильная ошибка обусловлена недотитрованием сильного основания сильной кислотой (отрицательная ошибка) или перетитрованием сильной кислоты сильным основанием (положительная ошибка). Кислотная ошибка обусловлена присутствием в растворе недотитрованной слабой кислоты в КТТ  $n \text{ н } X ' 100\% \text{ а } \cdot = ,$  (3.14) где  $n'$  – количество недотитрованной слабой кислоты;  $n$  – общее количество кислоты в растворе. В упрощенных расчетах используют формулу  $10 \text{ 100\% } p_k \text{ рт } \text{ а } k = \cdot - X ,$  (3.15) где  $p_k$   $K_k 10^- = ; pH$  в КТТ =  $p_t$ . Основная ошибка – выраженная в процентах доля недотитрованного слабого основания в КТТ  $v \text{ в } v ' 100\% \text{ н } n \text{ н } X \cdot = ,$  (3.16) где  $v'$  – количество недотитрованного слабого основания;  $v$  – общее количество слабого основания. Приближенная формула для расчета основной ошибки  $10 \text{ 100\% } -14 \text{ рк0 } p_t \text{ в } = \cdot + X$  (3.17) Другие ошибки. Индикатор, являясь амфолитом, реагирует с исследуемым веществом или титрантом, что зависит от его концентрации и  $pH$  раствора. Для учета подобных ошибок проводят контрольный (холостой опыт).

3.8 ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПО МЕТОДУ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ В качестве установочных веществ используют: для кислот –  $Na_2CO_3$  ;  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  . Чаще всего применяют тетраборат натрия (буру ), который гидролизует по схеме :  $Na_2B_4O_7 + H_2O \leftrightarrow 2naoh + 4H_3BO_3$  . Образующийся  $naoh$  титруют кислотой:  $naoh + hcl \leftrightarrow nacl + H_2O$  . В ходе титрования равновесие реакции гидролиза смещается вправо, и все новые количества  $naoh$  поступают в раствор до тех пор, пока соль полностью не прореагирует. Из суммарного уравнения реакции  $Na_2B_4O_7 + 2hcl + 5HOH \leftrightarrow 2nacl + 4H_3BO_3$  следует, что в результате реакции в растворе накапливается слабая кислота  $H_3BO_3$  и  $pH$  раствора в точке эквивалентности меньше 7. Поэтому в качестве индикатора при титровании используют метиловый оранжевый или метиловый красный. Тетраборат натрия должен быть свежеперекристаллизованным и отвечать формуле  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  . Молярная масса эквивалента  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  равна  $381,4 / 2 = 190,7$  г/моль (381,4 г/моль – молярная масса  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  ). Для щелочей в качестве установочных веществ (первичных стандартов) применяют слабые органические кислоты  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  – щавелевая кислота,  $HOOC(CH_2)_2COOH$  – янтарная кислота,  $C_6H_5COOH$  – бензойная кислота. Это – твердые и негигроскопические вещества.

3.8.1 Прямое титрование Применяют для определения кислот, гидроксидов (сильных и слабых), солей и их смесей, жесткости (временной) воды, кислотности и щелочности различных природных объектов. Пример 1: титрование  $Na_2CO_3$  раствором  $hcl$  (0,1 моль/дм<sup>3</sup> ). Первая стадия  $Na_2CO_3 + hcl \leftrightarrow NaHCO_3 + NaCl$  (3.18) где  $K_1, K_2$  – константы диссоциации  $H_2CO_3$  по первой и второй ступеням:  $pH 8,35 K_1 4,13 \cdot 10^{-7} ; K_2 4,70 \cdot 10^{-11}$  ;  $11 \text{ 2 } 7 \text{ 1 } \cong \cdot = \cdot - -$  Гидролиз протекает по первой ступени. Титрование проводят в присутствии фенолфталеина. Вторая стадия  $NaHCO_3 + hcl \leftrightarrow NaCl + H_2CO_3$  (3.19) то с  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> Так как с ( $hcl$ ) 0,1 моль/дм<sup>3</sup> ,  $NaHCO_3 + hcl \leftrightarrow NaCl + H_2CO_3$  –  $\cdot = \cdot + \rightarrow + \uparrow$  В этом случае  $pH$  вычисляют как для слабых одноосновных кислот:  $[ ] pH 3,85 \text{ Н } K_1 4,13 \cdot 10^{-7} K_2 4,70 \cdot 10^{-11} \text{ к } = = \cdot = \cdot \cdot \cdot + -$  с Эквивалентная

точка может быть зафиксирована с помощью метилоранжа. Кривая титрования представлена на рис. 3.4. Рис. 3.4 Кривая титрования  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  раствором  $\text{HCl}$  Пример 2: титрование смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$  1 2 2 3 3 объем  $\text{HCl}$  V 2  $\text{NaOH}$   $\text{HCl}$   $\text{NaCl}$   $\text{H}_2\text{O}$  1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $\text{HCl}$   $\text{NaCl}$   $\text{NaHCO}_3$  Фенолфталеин – □ □ □ □ □ □ + → ++ → + 2 2 2 3 2 3 объем  $\text{HCl}$  V 4  $\text{NaOH}$   $\text{HCl}$   $\text{NaCl}$   $\text{H}_2\text{O}$  3  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2 $\text{HCl}$  2 $\text{NaCl}$   $\text{H}_2\text{CO}_3$  Метилоранж – □ □ □ □ □ □ + → ++ → + Расход  $\text{HCl}$  2( ) на титрование  $\text{NaOH}$  2( ) на реакцию 3; ( ) на реакцию 1; 2 2 1 2 1 2 1 V V V V V V V – – – – Пример 3: титрование смеси  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NaOH}$  13 3 3 4 2 4 7 2 2 4 4 2 1 3 4 2 4 К 3.6 10 3  $\text{HPO}_4^{2-}$   $\text{NaOH}$   $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  К 2.0 10 ; 2  $\text{HPO}_4^{2-}$   $\text{NaOH}$   $\text{HPO}_4^{2-}$  К 1.1 10 ; 1  $\text{HPO}_4^{2-}$   $\text{NaOH}$   $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  – – + – – – + – – + – = · + ↔ + = · + ↔ + = · + ↔ + (реакции 2, 4). На кривой титрования обнаруживаются два скачка, так как К3 очень мала ( $< 9 \cdot 10^{-9}$ ). Первый скачок может быть обнаружен при титровании с метилоранжем ( $\text{pH} = 4,7$ ); второй с фенолфталеином ( $\text{pH} = 9,8$ ).

### 3.8.2 Обратное титрование

Используют для определения солей аммония. Определение основано на титровании раствором  $\text{HCl}$  избытка раствора щелочи, которую добавляют к соли аммония, разлагаемой при кипячении щелочного раствора с образованием  $\text{NH}_3$ :  $(\text{NH}_4\text{Cl})$  ( $\text{NaOH}$ ) ( $\text{HCl}$ )  $\text{NaOH}$   $\text{HCl}$   $\text{NaCl}$   $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $\text{NaOH}$   $\text{NaCl}$   $\text{NH}_3$   $\text{H}_2\text{O}$ ; 4 изб 2 4 3 2 n n n t = - + → + + □ □ → + ↑ + o , где n – число моль-эквивалентов.

### 3.8.3 Определение содержания азота по Кьельдалю

Реакции кислотно-основного взаимодействия используют при определении содержания азота в различных объектах как неорганического, так и органического происхождения по Кьельдалю. Для этого анализируемую пробу подвергают обработке серной кислотой при кипячении  $\cong 1$  час. При этом азот органического вещества превращается в  $\text{NH}_4^+$ , для определения которого реакцию смесь подщелачивают. Выделившийся аммиак перегоняют в избыток кислоты, который потом обратно титруют стандартным раствором щелочи  $3 2 4 4 2\text{SO}_4 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

### 3.8.4 Метод титрования заместителя

Определение солей аммония основано на реакциях: формальдегид уротропин  $4\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{CH}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 4\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$  Выделяющуюся при этом  $\text{HCl}$  титруют стандартным раствором  $\text{NaOH}$ :  $\text{NaOH}$   $\text{HCl}$   $\text{NaCl}$   $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ( $\text{HCl}$ ) ( $\text{NaOH}$ ) 2 4 + → + n = n = n .

### Содержательный блок 3: «Методы нейтрализации»

#### Часть 1 А1 Что такое буферная емкость раствора?

- 1 определенное количество кислоты или основания определенной молярной или нормальной концентрации, связанное со слабой кислотой или слабым основанием, образуя буферный раствор;
- 2 объем буферного раствора;
- 3 концентрация буферного раствора;
- 4 предельное количество кислоты или основания определенной молярной или нормальной концентрации, которое можно добавить к одному литру буферного раствора, чтобы значение  $\text{pH}$  его изменилось на единицу.

#### А2 $\text{pH}$ буферного раствора зависит от:

- 1 константы диссоциации ( $K_{\text{дисс}}$ ) кислоты и основания;
- 2 концентрации соли ( $\text{сс}$ ) и кислоты ( $\text{ск}$ );
- 3 концентрации соли ( $\text{сс}$ ) и основания ( $\text{со}$ );
- 4 константы диссоциации ( $K_{\text{дисс}}$ ), концентрации соли ( $\text{сс}$ ), кислоты ( $\text{ск}$ ) или основания ( $\text{со}$ ).

#### А3 При каком значении $\text{pH}$ буферная емкость раствора максимальна?

- 1 при  $\text{pH} = 0$ ;
- 2 при  $\text{pH} = 7$ ;
- 3 при  $\text{pH}$ , равном  $\text{pT}$  индикатора, используемого с этим раствором при кислотно-основном титровании;
- 4 при  $\text{pH}$  раствора, равном  $\text{pH}$ , поддерживаемом этим буферным раствором.

#### А4 В методе кислотно-основного титрования скачок титрования зависит от:

- 1 концентрации титруемого раствора;
- 2 изменения ионной силы раствора в процессе титрования;
- 3 концентрации титранта и присутствия посторонних веществ в растворе;
- 4 концентрации титранта и титруемого вещества, константы диссоциации и температуры.

#### А5 В каком из перечисленных титрований точка эквивалентности соответствует $\text{pH} = 7$ ?

- 1  $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$ ;
- 2  $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$ ;
- 3  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ ;
- 4  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$

#### А6 Интервал перехода окраски индикатора – это:

- 1 область концентрации гидроксил-ионов, в пределах которой индикатор разрушается;
- 2 область концентрации ионов водорода, в пределах которой окраска индикатора не изменяется;
- 3 область концентрации ионов водорода, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм;
- 4 область концентрации ионов водорода, в пределах которой индикатор устойчив.

#### А7 Отличие окраски различных форм индикатора зависит от:

- 1 способности молекулярной и ионной форм индикатора поглощать лучи различной длины волн;
- 2  $K_d$  индикатора и  $\text{pH}$  раствора;
- 3 константы кислотности индикатора, которая напрямую связана с  $\text{pH}$  раствора, в котором он находится;
- 4 диэлектрической проницаемости среды, в которую был добавлен данный индикатор.

#### А8 Можно ли определить содержание $\text{HCl}$ и $\text{H}_3\text{BO}_3$ в смеси титрованием раствором сильного основания в водной среде? С какими индикаторами и в какой последовательности?

- 1 да, лакмус и фенолфталеин;
- 2 да, метиловый оранжевый и фенолфталеин;
- 3 да, лакмус и метиловый красный;
- 4 нет.

#### А9 Для стандартизации раствора $\text{HCl}$ используют буру. Это –...

- 1 стандартный образец;
- 2 первичный стандарт;
- 3 вторичный стандарт;
- 4 химический реагент.

#### А10 Стандартный раствор $\text{NaOH}$ используют

при определении 1 щелочности воды; 2 кислотности хлеба; 3 жесткости воды; 4 карбоната натрия. Часть 2 В1 При каком рН следует закончить титрование 0,05 н раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,05 н раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ? 1 9,55; 2 5,40; 3 1,00; 4 7,00. В2 0,5·10<sup>-5</sup> раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имеет рк, равный: 1 3,0; 2 4,0; 3 5,0; 4 6,0. В3  $\omega$  % 0,02 н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет: 1 2,0; 2 0,2; 3 0,4; 4 0,5. В4 Для определения массовой доли свободных кислот в льняном масле его навеску массой 0,5000 г растворили в 20 см<sup>3</sup> спиртоэфирной смеси, оттитровали 0,05 М раствором  $\text{KOH}$  в присутствии фенолфталеина. При этом было израсходовано 2,45 см<sup>3</sup>  $\text{KOH}$ . Определите массовую долю кислот, если средняя молярная масса кислот льняного масла равна 274 г/моль. 1 3,36 %; 2 6,71 %; 3 7,29 %; 4 1,12 %. В5 Рассчитайте ошибку титрования 20 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 н раствором  $\text{NaOH}$  до рН = 10. 1 0,2 % или 0,04 см<sup>3</sup>; 2 0,6 % или 0,1 см<sup>3</sup>; 3 2 % или 0,4 см<sup>3</sup>; 4 13 % или 3 см<sup>3</sup>. В6 Определите вид, знак и величину индикаторной ошибки при кислотно-основном титровании 20 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> стандартным раствором  $\text{NaOH}$  объемом 20 см<sup>3</sup> с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> в присутствии фенолфталеина (р<sub>т</sub> = 9), считая аскорбиновую кислоту слабой одноосновной кислотой с ркк = 4,04. 1  $\text{OH}^-$  - ошибка 10<sup>-5</sup> %; 2  $\text{H}^+$  - ошибка 0,002 %; 3  $\text{OH}^-$  - ошибка 0,01 %; 4  $\text{OH}^-$  - ошибка 0,2 %. В7 Можно ли использовать фенолфталеин в качестве индикатора при титровании 0,02 н раствора  $\text{NaOH}$  0,02 н раствором  $\text{HCl}$ , учитывая ошибку титрования? 1 да, 0,2 %; 2 да, 0,1 %; 3 нет, 20 %; 4 нет, 15 %. В8 25 см<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$  титруют 0,09562 н раствором  $\text{KOH}$ . Около точки эквивалентности кран бюретки заело, и его удалось закрыть только тогда, когда объем вылитой щелочи, составлял 24,85 см<sup>3</sup>, а раствор стал уже щелочным. На титрование введенного избытка щелочи было израсходовано 0,58 см<sup>3</sup> раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (К = 1,245 к 0,05 н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Определите нормальность  $\text{HNO}_3$ . 1 0,0949 моль/дм<sup>3</sup>; 2 0,0936 моль/дм<sup>3</sup>; 3 0,0929 моль/дм<sup>3</sup>; 4 0,0945 моль/дм<sup>3</sup>. В9 Какова общая концентрация лимонной кислоты в лимонном соке с рН = 2 если его кислотность определяется только лимонной кислотой? (К<sub>1</sub> = 7,4·10<sup>-4</sup>; К<sub>2</sub> = 2,2·10<sup>-5</sup>; К<sub>3</sub> = 4·10<sup>-7</sup>) 1 0,1523 моль/дм<sup>3</sup>; 2 0,1554 моль/дм<sup>3</sup>; 3 0,1451 моль/дм<sup>3</sup>; 4 0,1397 моль/дм<sup>3</sup>. В10 Для определения общей кислотности желудочного сока 5 см<sup>3</sup> сока оттитровали 0,095 н раствором  $\text{NaOH}$  в присутствии фенолфталеина. На реакцию израсходовали 2,8 см<sup>3</sup> раствора щелочи. Какой объем количество щелочи пошел на нейтрализацию  $\text{HCl}$ , содержащейся в желудочном соке? 1 2,66 см<sup>3</sup>; 2 5,32 см<sup>3</sup>; 3 13,3 см<sup>3</sup>; 4 53,2 см<sup>3</sup>. Часть 3 С1 5,00 см<sup>3</sup> смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  поместили в мерную колбу объемом 250 см<sup>3</sup> и довели до метки дистиллированной водой. На титрование 25,00 см<sup>3</sup> полученного раствора в присутствии метилового оранжевого расходуется 30,15 см<sup>3</sup> 0,08264 н раствора  $\text{NaOH}$ . При этом нейтрализуется вся  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - до гидрофосфата натрия. После дотитровывания этого раствора в присутствии фенолфталеина щелочью общий расход раствора  $\text{NaOH}$  составляет 44,90 см<sup>3</sup>. При этом гидрофосфат переходит в дигидрофосфат. Определите нормальную концентрацию каждой из кислот в 1 дм<sup>3</sup> анализируемой смеси. Элементы решения Баллы  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (1)  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (2)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (3) 1 Согласно реакциям (1) и (2) и условию задачи масса эквивалента составит:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 49 г/моль-Э1,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - 98 г/моль-Э2, а из реакции (3) масса эквивалента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  = 49 г/моль-Э3. 2 Введём обозначения: x - масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 5 см<sup>3</sup> исследуемой смеси, г; y - масса  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в 5 см<sup>3</sup> исследуемой смеси, г. Так как нормальность всего раствора будет складываться из нормальностей его составляющих ( $n = n_1 + n_2$ ), то Для 1-го титрования  $V_1 \cdot n_1 + V_2 \cdot n_2 = 1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 1000 \cdot 0,08264$  Для 2-го титрования,  $V_1 \cdot n_1 + V_2 \cdot n_2 = 1 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1000 \cdot 0,08264$  Подставляя значения и решая систему уравнений, получаем в 5 см<sup>3</sup> исследуемой смеси x = 0,6235 г; y = 1,1946 г. 4 Элементы решения Баллы В пересчете на 1 дм<sup>3</sup> исследуемой смеси получим  $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 124,82$  г  $m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 238,91$  г Нормальность каждой из кислоты составит 2,5473 49 124,82 н(Н SO ) 2 4 = = моль 4,8757 49 238,91 н(Н PO ) 3 4 = = моль 5 С2 Навеска 7,02 г пшеничной муки обработана по Кьельдалю. Аммиак, получившийся из содержавшегося в ней азота, поглощен 100 см<sup>3</sup> раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH} = 0,0226$  г/см<sup>3</sup>). После поглощения  $\text{NH}_3$  раствор разведен в мерной колбе емкостью 200 см<sup>3</sup> водой. 20 см<sup>3</sup> полученного раствора титруют 0,1020 н раствором  $\text{KOH}$ , которого расходуется 19,61 см<sup>3</sup>. Сколько % азота содержалось в навеске муки? Элементы решения Баллы  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  1 3 Н SO Н SO Н SO KOH Н SO KOH Т 0,019775 г/см<sup>3</sup> Э Т Э Т 2 4 2 4 2 4 2 4 = · = 2 n(NH<sub>3</sub>) = 2n((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 0,0202 моль m(NH<sub>3</sub>) = 0,345 г 3 m(KOH) = n · M · Э · 1000 = 0,112 г 0,0202 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  n = 100 % 82,35 % 17 14 ω(N в NH ) 3 = · = 4 (N в NH ) (NH ) ω(N в NH ) 100 % 0,2841 г m 3 = m 3 · 3 · = 100 % 4,047 % 7,02 0,2841 ω(N в муке) = · = 5 4 **ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ** Метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов,

образующих с анализируемым веществом малорастворимые соединения, называется осадительным титрованием. Пример:  $++--++ \rightarrow \downarrow ++ \rightarrow \downarrow ++ \rightarrow \downarrow 3Zn 2K [Fe(CN)_6] K Zn [Fe(CN)_6] 6K 2I Hg(NO_3)_2 HgI_2 NO_3 AgI AgI$

4.1 Растворимость и произведение растворимости

Ионные равновесия, связанные с осаждением и образованием осадков, являются обратимыми, подчиняются закону действия масс и характеризуются константой равновесия, так называемым произведением растворимости (ПР). ПР – постоянная величина, равная произведению активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе. Активность (a) – функция состояния вещества, являющаяся количественной характеристикой его реакционной способности в данных условиях:  $a = f \cdot c$ . (4.1) где f – коэффициент активности, который учитывает межмолекулярное взаимодействие и зависит от ионной силы раствора ( $\mu$ ).  $f = \frac{1}{1 + \sum Z_i^2 c_i} \cdot \frac{1}{Z_i}$ , (4.2) где  $c_i$  – концентрация i-го иона в растворе,  $Z_i$  – заряд иона.  $\mu = -1,5 \lg \sum Z_i^2 c_i$  (4.3) В сильно разбавленных растворах  $f = 1$  и  $a = c$ . (Зависимость f от  $\mu$  см. в табл. 4.1)

4.1 Значение коэффициента активности в зависимости от  $\mu$

Ионы	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
$Me^{1+}$ , $An^{1-}$	0,97	0,93	0,90	0,81	0,76	0,70
$Me^{2+}$ , $An^{2-}$	0,87	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
$Me^{3+}$ , $An^{3-}$	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04

Для  $AgCl$  (насыщенный раствор) имеем  $++-- = \cdot \cdot \cdot ++$   $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$  ПР  $a_{Ag^+} a_{Cl^-} = f_{Ag^+} f_{Cl^-} c_{Ag^+} c_{Cl^-}$ , (4.4) где  $a_{Ag^+}$  и  $a_{Cl^-}$  – активности соответствующих ионов;  $[Ag^+]$  и  $[Cl^-]$  – равновесные концентрации тех же ионов, моль/дм<sup>3</sup>;  $f_{Ag^+}$  и  $f_{Cl^-}$  – коэффициенты активности ионов. В растворах малорастворимых веществ концентрации ионов малы и мало отличаются от активности ионов, коэффициенты активности близки к единице, следовательно, ПР ( $AgCl$ ) можно записать в виде следующего выражения  $ПР(AgCl) = [Ag^+][Cl^-]$  (4.5) Величины ПР даны в справочных таблицах. Для сравнения растворимости осадков пользуются не величинами ПР, а растворимостью, которая равна равновесной концентрации ионов в растворе над осадком. Для электролитов типа АВ растворимость, моль/дм<sup>3</sup>  $ПР_3 S = (4.6)$  Растворимость малорастворимого соединения состава  $aabb$  равна:  $a b a b a b a b ПР(A B) = \cdot S = (4.7)$

4.2 Требования, предъявляемые к реакциям осаждения в осадительном титровании

- 1 Анализируемое вещество должно хорошо растворяться в воде с образованием бесцветного раствора и содержать хотя бы один ион, вступающий в реакцию осаждения с титрантом.
- 2 Реакции осаждения должны протекать строго стехиометрически; побочные реакции и реакции соосаждения исключаются.
- 3 Реакция должна протекать практически до конца (99,99 %); осадительное титрование следует применять, если ПР: – бинарного осадка состава  $8 KtAn 10^{-8}$ ; – осадка состава  $12 Kt_2An$  и  $KtAn_2 10^{-12}$ .
- 4 Реакция должна протекать быстро, при комнатной температуре, без образования пересыщенных растворов.

4.3 Условия образования и растворения осадков

Осадок выпадает из пересыщенного раствора, т.е. Если произведение концентрации ионов, способных образовывать малорастворимое вещество, больше величины ПР данного вещества. Если же произведение концентраций ионов меньше величины ПР, то осадок не образуется, а при внесении в такой раствор твердого вещества будет наблюдаться его растворение.

4.4 Влияние различных факторов на растворимость осадков

Пользуясь величинами ПР, можно рассчитать растворимость осадков малорастворимых соединений в присутствии одноименных ионов. Увеличение концентрации этих ионов в растворе может быть обусловлено добавлением избытка осадителя. Как правило, действие одноименного иона выражается в резком понижении растворимости. Так, растворимость  $AgCl$  при избытке  $Cl^-$  ионов составит  $изб AgCl [Cl^-] ПР - S = \cdot$ . (4.8) На растворимость малорастворимых соединений оказывают влияние соли, не имеющие одноименных ионов. Причем растворимость повышается с увеличением концентрации другой соли. Этот так называемый солевой эффект связан с увеличением ионной силы раствора вследствие введения в него других ионов. Это влияние будет различным и будет зависеть от природы добавленной соли, так как ионная сила зависит от величины зарядов ионов.

4.5 Последовательность образования осадков малорастворимых соединений

Если в растворе содержится ряд ионов, способных образовывать малорастворимые соединения с одним и тем же ионом-осадителем, то последовательность выпадения осадков связана с их ПР. Первым выпадает осадок вещества с меньшим значением ПР. Например, если в растворе присутствуют  $Cl^-, Br^-, I^-$  ионы, то при осаждении их в виде галогенидов серебра первым осаждается иодид, затем бромид и, наконец, хлорид серебра. Это определяется простым сопоставлением значений ПР этих соединений:  $10^{-13} 10^{-16} ПР(AgCl) 1,70 \cdot 10^{-10}$ ,  $ПР(AgBr) 7,7 \cdot 10^{-10}$ ,  $ПР(AgI) 1,50 \cdot 10^{-16}$  – – – =  $\cdot = \cdot = \cdot$

4.6 Классификация методов осадительного титрования

Методы осадительного титрования классифицируют по типу титранта: –  $Ag(NO_3)_3$  – аргентометрия; –  $2 3 2 Hg(NO_3)_2$  – меркурометрия; –  $3 2 Hg(NO_3)_2$  –

меркуриметрия; – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – сульфатометрия; – BaCl<sub>2</sub> – бариметрия и т.д. 4.7 АРГЕНТОМЕТРИЯ Титрант – стандартный раствор AgNO<sub>3</sub>. Метод используют в анализе фармпрепаратов – NaCl, NaBr, NaI, KBr, KI, спиртовых растворов 2I, галогенсодержащих органических веществ, барбитуратов – производных диоксопиримидона и т.д. При этом образуются малорастворимые соли серебра. В аргентометрии используют различные методы: 1 Метод Гей-Люссака (1832 г.) – метод равного помутнения. В настоящее время не применяется. 2 Метод Мора (1856 г.). Титрование галогенид-ионов (– – – Cl, Br, I) проводят стандартным раствором AgNO<sub>3</sub> в присутствии осадительного индикатора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> при pH = 6,5. Как в кислой среде –  $2Ag + 2OH \rightarrow 2AgOH \rightarrow \downarrow Ag_2O + H_2O$ , а в сильнощелочной среде титрование невозможно, так как коричневый  $2Ag + 2OH \rightarrow 2AgOH \rightarrow \downarrow Ag_2O + H_2O$ . Так как растворимость AgCl 10 моль / дм<sup>3</sup>; AgBr 5 · 10<sup>-7</sup> моль / дм<sup>3</sup>; AgI 9 · 10<sup>-9</sup> моль / дм<sup>3</sup>, а растворимость Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 10<sup>-4</sup> моль / дм<sup>3</sup>, то сначала осаждаются – I – ионы, и лишь после из осаждения образуется оранжево-красный осадок Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Точку эквивалентности наблюдают по образованию красного окрашивания, вызываемого Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. 3 Метод Фольгарда (1870 г.). Используют два стандартных раствора: AgNO<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>SCN. Титрование проводят в присутствии 3+ Fe – ионов в кислой среде (pH < 1) для предотвращения гидролиза соли железа(III), используемой в качестве так называемого металлохромного индикатора ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 24H<sub>2</sub>O – железоаммонийные квасцы). Продукты гидролиза этой соли окрашены. При этом применяют метод обратного титрования. К анализируемому раствору, содержащему – I – ионы, добавляют избыток стандартного раствора AgNO<sub>3</sub>, который потом оттитровывают стандартным раствором NH<sub>4</sub>SCN в присутствии 3+ Fe – ионов. До точки эквивалентности протекает реакция  $Ag + I \rightarrow \downarrow AgI + -$ . После точки эквивалентности лишняя капля NH<sub>4</sub>SCN вызывает появление кроваво-красного окрашивания 3 Fe(SCN). 4 Метод Фаянса (1923 г.). Основан на применении так называемых адсорбционных индикаторов – органических веществ, которые адсорбируются осадком в точке эквивалентности и окрашивают его, а до точки эквивалентности не адсорбируются (флуоресцеин). Наиболее широкое применение нашел метод Мора. 4.8 МЕРКУРИМЕТРИЯ В основе метода – реакция образования малорастворимого Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Индикатор – дифенилкарбазон, образующий с 2+ [Hg] осадок синего цвета. Меркуриметрия и меркурометрия применяются редко вследствие ядовитости солей ртути (I) и (II).

4.9 КРИВЫЕ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ 100 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора NaCl + 0,1 н раствора AgNO<sub>3</sub>. В исходном растворе pCl = 1 – , так как 1 [Cl<sup>-</sup>] = 10<sup>-1</sup> моль / дм<sup>3</sup>. Расчет – pCl в процессе титрования представлен в табл. 4.2. 4.2 Расчет – pCl при титровании AgNO<sub>3</sub> раствором NaCl

V, см <sup>3</sup>	[Cl <sup>-</sup> ], моль·ион/дм <sup>3</sup>	pCl
0	1,00	0,0
10	0,90	0,045
20	0,80	0,091
30	0,70	0,136
40	0,60	0,182
50	0,50	0,228
60	0,40	0,274
70	0,30	0,320
80	0,20	0,365
90	0,10	0,411
100	0,00	∞

Образуется AgCl, ПР которого равно [Ag] · [Cl<sup>-</sup>] = 1,7 · 10<sup>-10</sup>, Cl = 1,33 · 10<sup>-4</sup> моль / дм<sup>3</sup>. Избыток + Ag, растворимость AgCl уменьшается 5,00 · 10<sup>-10</sup>, 200,1 0,1 0,1 [Ag] + 4 = 3,4 · 10<sup>-10</sup>, 10 1,7 10 [Cl] = 5,38 · 10<sup>-10</sup> моль / дм<sup>3</sup>. На основании этих данных строят кривую осадительного титрования (рис.4.1). pCl – Линия эквивалентности Линия полного осаждения V(AgNO<sub>3</sub>), см<sup>3</sup> Рис. 4.1 Кривая осадительного титрования раствора хлорида натрия стандартным раствором нитрата серебра. Рассчитанная кривая несколько отличается от реальной кривой осадительного титрования в силу допущений, принятых при расчетах (например, из-за пренебрежения растворимостью осадка вблизи точки эквивалентности и изменением ионной силы раствора). Однако, соответствующие различия между рассчитанной и реальной кривой осадительного титрования незначительны и не принципиальны; рассчитанная кривая титрования в целом правильно отражает характер реальной кривой титрования. Растворимость осадка, образующегося в процессе осадительного титрования, сильно влияет на протяженность скачка титрования. Чем ниже растворимость осадка (чем меньше его произведение растворимости), тем больше скачок на кривой. Сравним, например, скачки на кривых осадительного титрования 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворов KCl, KBr, KI раствором AgNO<sub>3</sub> той же концентрации. При титровании образуются осадки галогенидов серебра AgX (X – галогенид-ион) с различной растворимостью (табл. 4.3) 4.3 Растворимость галогенидов серебра

AgX	Растворимость (моль / дм <sup>3</sup> )
AgCl	1,78 · 10 <sup>-10</sup>
AgBr	4,875 · 10 <sup>-13</sup>
AgI	8,04 · 10 <sup>-17</sup>

Рассчитанные величины скачка титрования увеличиваются при переходе от наиболее растворимого хлорида серебра к наименее растворимому иодиду серебра, что иллюстрируется кривыми титрования на рис. 4.2. Рис. 4.2 Сравнение кривых титрования 0,1 н растворов KCl, KBr, KI 0,1 н раствором нитрата серебра Анализ кривой титрования: 1 Кривая



симметрична относительно точки эквивалентности. 2 Скачок титрования ( $\approx 3.8K6.2$ ). Он зависит от: – концентрации реагентов: чем меньше концентрация, тем меньше скачок титрования; – растворимости осадка: чем меньше растворимость, тем больше скачок (у  $AgI$  больше, чем у  $AgCl$ );  $pH$  –  $V(AgNO_3)$ ,  $cm^3 Cl - Br - I$  – температуры: чем больше температура, тем меньше скачок титрования, так как с повышением температуры растворимость, как правило, увеличивается. Содержательный блок 4: «Осадительное титрование» Часть 1 А1 Что такое осадительное титрование? 1 метод анализа, основанный на применении титрантов, образующих с определяемым веществом ярко окрашенные соединения; 2 метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов, образующих с определяемым веществом малорастворимые соединения; 3 метод анализа, основанный на взвешивании полученного при титровании осадка; 4 метод определения кислот, оснований, солей, основанный на реакции взаимодействия между протолитами – кислотой и основанием. А2 Выберите требование, предъявляемое к реакциям, применяемым в осадительном титровании: 1 определяемое вещество должно хорошо растворяться в воде с образованием бесцветного раствора и содержать хотя бы один ион, вступающий в реакции осаждения с титрантом; 2 определяемое вещество и титрант должны иметь одинаковую концентрацию; 3 титрант должен хорошо растворяться в воде с образованием ярко окрашенного раствора; 4 выпавший осадок должен быть ярко окрашен. А3 Какие индикаторы используют в методе осадительного титрования для фиксации ТЭ? 1 осадительные; 2 металлохромные; 3 адсорбционные; 4 все вышеперечисленные. А4 Осадительными называются индикаторы, которые 1 выделяются из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в ТЭ или вблизи ее; 2 выделяются из раствора в виде осадка после ТЭ; 3 индикаторы, которые растворяются после ТЭ (т.е. Существуют в виде осадка до ТЭ); 4 окрашивают раствор в ТЭ или вблизи ее. А5 Что такое адсорбционные индикаторы? 1 индикаторы, которые адсорбируются анализируемым раствором в ТЭ или вблизи ее; 2 индикаторы, которые адсорбируются титрантом в ТЭ или вблизи ее; 3 индикаторы, которые адсорбируют или десорбируют осадок в ТЭ или вблизи ее; 4 индикаторы, которые адсорбируются или десорбируются осадком при осадительном титровании. При этом изменяется окраска в ТЭ или вблизи ее. А6 На основании ПР определите последовательность образования осадков малорастворимых соединений серебра: 1 – – –  $I, CO, CN$  2 3 ; 2 – – –  $I, SCN, Br$  ; 3 – – –  $cro_4 I, Cl$  , ; 4 – – –  $Cl, CN, SCN$  . А7 На основании ПР малорастворимых соединений свинца определите ряд, в котором соблюдается последовательность образования осадков: 1 – – –  $S, Cl, I$  2 ; 3 – 2– 2–  $OH, SO_4, S$  ; 2 – – –  $SO, I, Cl$  2 4 ; 4 – – –  $OH, I, Cl$  . А8 Ионная сила увеличивается в растворах солей: 1 натрия, магния, алюминия; 2 натрия, магния, лития; 3 магния, кальция, алюминия; 4 калия, магния, кальция. А9 Растворимость солей моль/дм<sup>3</sup> одинакова в ряду: 1  $AgCl$  ( ПР =  $1,6 \cdot 10^{-10}$ );  $AgBr$  ( ПР =  $7,7 \cdot 10^{-13}$ ); 2  $AgCl$  ( ПР =  $1,6 \cdot 10^{-10}$ );  $CrO_4$  ( ПР =  $1,6 \cdot 10^{-10}$ ); 3  $AgCl$  ( ПР =  $1,6 \cdot 10^{-10}$ );  $CaCO_3$  ( ПР =  $4,8 \cdot 10^{-9}$ ); 4  $BaSO_4$  ( ПР =  $1,1 \cdot 10^{-10}$ );  $CaCO_3$  ( ПР =  $5,1 \cdot 10^{-9}$ ). А10 Растворимость солей моль/дм<sup>3</sup> одинакова в ряду: 1  $CuI$  ( ПР =  $1,0 \cdot 10^{-12}$ );  $AgSCN$  ( ПР =  $1,1 \cdot 10^{-12}$ ); 2  $CuI$  ( ПР =  $1,0 \cdot 10^{-12}$ );  $CuS$  ( ПР =  $4 \cdot 10^{-38}$ ); 3  $AgI$  ( ПР =  $1,0 \cdot 10^{-16}$ );  $AgCl$  ( ПР =  $1,6 \cdot 10^{-10}$ ); 4  $PbS$  ( ПР =  $1,0 \cdot 10^{-29}$ );  $PbSO_4$  ( ПР =  $1,6 \cdot 10^{-8}$ ). Часть 2 В1 Определите ряд, в котором наблюдается увеличение растворимости веществ: 1 4  $PbSO_4$   $PbS, PbCrO_4$  ; ; 2 4  $PbCO_3$   $PbS, PbSO_4$  ; ; 3 4  $PbCrO_4$   $PbSO_4, PbS$  ; ; 4 4 4  $PbCO_3$   $PbCrO_4, PbSO_4$  , . В2 При титровании 10 см<sup>3</sup> раствора, содержащего бромид-анионы, израсходовано 5 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора нитрата серебра. Определите нормальность анализируемого раствора. 1 0,10 н; 2 0,15 н; 3 0,01 н; 4 0,05 н. В3 Раствор, содержащий катионы цинка, оттитровали раствором ферроцианида калия в кислой среде. На титрование такого же объема [ ( ) ] 4 CN 6 K Fe потребовалось 10 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора перманганата калия. Найдите нормальную концентрацию исходного раствора (содержащего катионы цинка), если его объем 100 см<sup>3</sup> . 1 0,075 н; 2 0,750 н; 3 1,000 н; 4 0,500 н. В4 Раствор хлорида цинка объемом 5 см<sup>3</sup> титруют 10 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора гексацианоферрата калия (II). Определите нормальность анализируемого раствора. 1 0,1 н; 2 0,2 н; 3 1 н; 4 3 н. В5 К 0,5 н раствору бромида калия прибавили 10 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора нитрата серебра, избыток которого оттитровали 2 см<sup>3</sup> 0,2 н раствора роданида аммония. Определите объем анализируемого раствора бромида калия. 1 1,2 см<sup>3</sup> ; 3 0,2 см<sup>3</sup> ; 2 1,0 см<sup>3</sup> ; 4 0,12 см<sup>3</sup> . В6 10 см<sup>3</sup> раствора хлорида натрия добавили 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. К 10 см<sup>3</sup> аликвоты добавили 5 см<sup>3</sup> 0,5 н раствора нитрата серебра, избыток которого оттитровали 5 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора роданида аммония. Определите нормальность исходного раствора хлорида натрия. 1 0,02 н; 2 0,2 н; 3 0,1 н; 4 2 н. В7 Растворимость известняка равна  $1,3 \cdot 10^{-2}$  г/дм<sup>3</sup> . Вычислите его ПР. 1  $1,3 \cdot 10^{-4}$ ; 2  $3,9 \cdot 10^{-8}$ ; 3  $1,69 \cdot 10^{-8}$ ; 4  $1,69 \cdot 10^{-4}$ . В8 Для промывания осадка хлорида серебра массой 1,0000 г использовали 200 см<sup>3</sup> воды. Вычислите потери

осадка при этом ( $\omega, \%$ ). Растворимость хлорида серебра  $1,3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. 1 0,0333 %; 2 0,0373 %; 3 0,3333 %; 4 0,3730 %. В9 Раствор, содержащий хлорид-анионы титруют раствором, содержащим катионы серебра. ПР ( $AgCl$ ) =  $1,78 \cdot 10^{-10}$ . Определите  $p_{Cl}$  в точке эквивалентности. 1 4,8750; 2 48,7500; 3 0,4875; 4 5,8750. В10 На титрование раствора хлорида бария израсходовано 100 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 0,1785 н. Найдите массу растворенного хлорида бария. 1 20,80 г; 2 2,08 г; 3 2,00 г; 4 8,02 г. Часть 3 С1 Определите индикаторную ошибку осадительного титрования 10 см<sup>3</sup> раствора хлорида калия стандартным раствором нитрата серебра с концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup> в присутствии индикатора хромата калия с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. ПР хромата серебра равно  $1,1 \cdot 10^{-12}$ . Элементы решения Баллы При титровании протекает реакция:  $KCl + AgNO_3 \rightarrow \downarrow AgCl + KNO_3$  После того, как прореагируют все хлоридионы, избыточный титрант образует с индикатором – хроматом калия – красный осадок хромата серебра: 1 Элементы решения Баллы  $K_2CrO_4 + 2AgNO_3 \rightarrow \downarrow Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$  В этот момент титрование заканчивают. 1 Относительная ошибка осадительного титрования  $X$  в данном случае обусловлена избыточным количеством  $\Delta n$  титранта, перерасходованного в КТТ, по сравнению с требуемым стехиометрическим количеством  $n$ , необходимым для осаждения хлорид-ионов:  $\% 100 \frac{n}{n + X} \Delta n =$  Очевидно, что  $3n = c(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) = 0,05 \cdot 0,01 - 0,0005$  моль/дм<sup>3</sup> Полагая, что объем израсходованного титранта в КТТ равен его объему в ТЭ, имеем:  $[KCl] = [AgNO_3] = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>,  $3 \Delta n = c \cdot V + V = c \cdot + = \cdot c$  где  $c$  – концентрация титранта – нитрата серебра в КТТ, равная концентрации катионов серебра, которую находим из произведения растворимости хромата серебра:  $[Ag^+][CrO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12}$  ПР  $Ag_2CrO_4 = Ag \cdot CrO = \cdot CrO = 1,1 \cdot 10^{-12} + - - c$ ;  $3 [CrO] = 1,1 \cdot 10^{-12} - - \cdot c =$  Концентрация хромат-ионов равна концентрации хромата калия:  $[K_2CrO_4] = 10^{-12} / 3 = 3,67 \cdot 10^{-13}$  моль/дм<sup>3</sup> Следовательно:  $5 \cdot 3 \cdot 10^{-12} = 1,0488 \cdot 10^{-11}$  моль/дм<sup>3</sup>  $10^{-11} / 1,1 \cdot 10^{-12} = \cdot c = 4$  Элементы решения Баллы Теперь находим индикаторную ошибку  $X$ :  $100 \cdot 0,04 \% = 0,0005 / 0,02 = 0,025 \approx 0,025 \cdot 100 = 2,5 \%$  Таким образом, перерасход титранта по сравнению со стехиометрическим составляет 0,04%. 5 С2 Для анализа взяли порошкообразное белое вещество с сильным чесночным запахом. Известно, что это сильный яд. 3,0000 г этого вещества было поглощено раствором щелочи. Образовавшийся раствор соли был оттитрован 300 см<sup>3</sup> 0,1М раствора  $Pb(NO_3)_2$  в присутствии пиридилазорезорцина. Вычислите массовую долю анализируемого вещества в образце. Элементы решения Баллы Сильный чесночный запах характерен для соединений мышьяка, в частности, для его оксида, который также является сильным ядом. При поглощении анализируемого вещества раствором щелочи протекает реакция:  $As_2O_3 + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$  1 При титровании образовавшегося раствора протекает реакция:  $3AsO_3^{3-} + 3Pb^{2+} + 6NO_3^- \rightarrow \downarrow Pb_3AsO_3 + 6NO_3^-$  2 Находим количество вещества ( $n$ )  $NO_3^-$  в  $Pb(NO_3)_2$ :  $n(Pb(NO_3)_2) = 0,1 \cdot 0,3 = 0,03$  моль  $3n = \cdot = 3$  По реакциям находим:  $(AsO_3^{3-}) = 0,01$  моль  $n(As_2O_3) = 0,01 \cdot 198 = 1,98$  г  $[As_2O_3] = 100 \cdot 66\% = 3,0000 / 1,9800 = 66\%$  Таким образом, содержание оксида мышьяка в анализируемом веществе составляет 66 %. 5 5 КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ С методами осаждения тесно связаны методы, основанные на реакциях комплексообразования, так как реакции осаждения часто сопровождаются реакциями комплексообразования и наоборот:  $HgI_2 + 2KI \rightarrow K_2HgI_4$  ( $2$ ) ( $2$ )  $Zn(OH)_2 + 2KOH \rightarrow K_2Zn(OH)_4$  Основополагающими работами в этой области были работы А. Вернера, А.А. Гринберга, Л.А.Чугаева. Существенную роль в химии новых комплексов сыграли исследования Н.М. Дятловой, В.Я. Темкиной, Н.Д. Колпаковой. Комплексометрическое титрование – метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом. Метод применяют для определения катионов металлов–комплексообразователей. Реакции, используемые в этом методе, должны удовлетворять тем же требованиям, которые предъявляются к реакциям в титриметрическом анализе. Это значит, что реакции должны протекать быстро, строго стехиометрично, иметь характеристики, необходимые для обнаружения точки эквивалентности при помощи различных способов, должны протекать практически до конца, т.е. Не меньше, чем на 99,99 %. 5.1 КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ Эти методы классифицируют в зависимости от природы реагента или образующихся комплексов: 1 Цианометрия – метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабодиссоциирующих цианидных комплексов металлов, содержащих – CN – группы в качестве лигандов. Например:  $Ag(CN)_2^-$ ,  $K 1,0 \cdot 10^{-21}$  н  $Cu(CN)_4^{2-}$ ,  $K 2,6 \cdot 10^{-29}$  н  $Zn(CN)_4^{2-}$ ,  $K 1,0 \cdot 10^{-16}$  н  $2$  Фторометрия – метод основан на реакциях образования фторидных соединений металлов. Например:  $[ZrF_6]^{4-}$ ,  $K 10^{-10}$ .  $AlF_6^{3-}$ ,  $K 10^{-10}$  н  $4$   $8$   $12$  н  $3$   $6$  – – – –  $\approx \approx$

3 Комплексонометрия, или комплексонометрическое титрование – метод, основанный на использовании реакций образования комплексонов – комплексных соединений катионов металлов с комплексоном. 5.2 КОМПЛЕКСОНЫ Впервые этот термин ввел в науку в 1945г. Г. Шварценбах. Большие потенциальные возможности комплексонометрического титрования были реализованы после того, как начали применять в качестве реагентов аминополикарбоновые кислоты, которые содержат донорные атомы азота и кислорода. Органические реагенты, которые образуют с ионами металлов устойчивые и растворимые в воде внутрикомплексные (клетневидные, хелатные) соединения состава 1:1, называются комплексоном. Образующиеся при этом соединения называются комплексономатами. Хорошо известными комплексономатами являются производные аминокислот. Простейший из них – комплексон I. Комплексон I – это трехосновная нитрилотриуксусная кислота (НТА): Наибольшее значение имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – комплексон II: Этот реагент образует шестидентантный лиганд, поскольку он может координироваться с ионом металла двумя атомами азота и четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп. Комплексон II – это четырехосновная кислота и обозначается обычно  $\text{H}_4\gamma$ , где  $\gamma$  – этилендиаминтетраацетат-ион. На практике применяют ее двунариевую соль, комплексон III, или трилон Б: 5.3 ВЛИЯНИЕ pH. УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОНАТОВ МЕТАЛЛОВ Комплексоны диссоциируют по схеме:  $\text{K} 10^{-4}$ ;  $\text{K} 2,2 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{K} 6,9 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{K} 5,5 \cdot 10^{-7}$ . 4 Н Н 3 Н Н 2 Н Н 1 Н Н 11 4 7 3 3 2 2 1 2 3 4 4 $\gamma$  3 $\gamma$  2 $\gamma$   $\gamma$   $\gamma$  – – – – – – – – – – = . . = . . + - + - + - + -  $\leftrightarrow$   $\leftrightarrow$   $\leftrightarrow$   $\leftrightarrow$  По этим константам можно рассчитать соотношение форм  $\text{H}_4\gamma$  при любом выбранном значении pH. Зависимость величины  $\alpha$  – мольной доли ионов  $\gamma$  – от pH представлена в табл. 5.1. 5.1 Зависимость  $\alpha$  от pH

pH	1	3	5	7	9	11	13
$\alpha$	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	0,85	1,0

С ростом [ ]  $\gamma$  увеличивается. При  $\text{pH} \geq 12$   $\text{H}_4\gamma$  присутствует в форме  $-\gamma^4$ . В общем виде реакцию комплексообразования можно записать так:  $[\text{M}] + 4[\text{L}] \rightleftharpoons [\text{ML}_4] + 4[\text{H}^+]$  Реакции комплексонов с ионами металлов протекают в строго эквивалентных отношениях, что используется для количественного определения многих катионов ( $2^+ \text{Ca}$ ,  $3^+ \text{Al}$ ,  $2^+ \text{Zn}$ ,  $2^+ \text{Cu}$  и т.д.). Строение внутрикомплексной соли кальция можно представить следующим образом: Образующиеся при этом соединения отличаются достаточно малыми величинами  $\text{K}_n$  (например: для  $2^+ \text{Ca}$  –  $10 \cdot 10^{-10}$ ,  $2^+ \text{Zn}$  –  $16 \cdot 10^{-10}$ ,  $3^+ \text{Fe}$  –  $25 \cdot 10^{-10}$ ). При этом устойчивость комплексов щелочных металлов очень мала, а щелочноземельных металлов существенно меньше чем переходных металлов. Чем выше заряд иона металла, тем более устойчивый образуется комплекс. То есть соли  $\text{Fe(III)}$  образуют более устойчивые комплексономаты, чем соли  $\text{Fe(II)}$ . Устойчивость комплексов ЭДТА в растворах зависит от природы раствора, ионной силы, температуры, кислотности раствора и его химического состава. В качестве титранта используют 0,05; 0,025 н растворы трилона Б. pH раствора регулируют буферными растворами ( )  $\text{NH}_4\text{OH}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  4 + 4. Прямое комплексонометрическое титрование применяют для определения содержания магния, кальция, цинка, свинца, висмута в лекарственных препаратах, для контроля жесткости воды, при раздельном определении  $2^+ \text{Ca}$  и  $2^+ \text{Mg}$  в различных природных объектах. Используя обратное титрование можно определить не только  $n^+ \text{Me}$  – ионы, но и анионы. 5.4 Металлохромные индикаторы (металлоиндикаторы) Металлоиндикаторы – это органические реагенты, обратимо изменяющие окраску под влиянием  $n^+ \text{Me}$  –ионов. Индикаторы комплексонометрии также образуют с ионами внутрикомплексные соли, которые по условиям титрования должны быть менее устойчивы по сравнению с комплексономатами ионов данного металла; причем цвет комплексонов должен отличаться от цвета свободного индикатора. Соотношение устойчивости  $4 \cdot 10^{-10} \text{Me Ind Me} \geq \cdot \gamma$ . В качестве индикаторов в комплексонометрии применяют красители: мурексид, кислотный хром темно-синий, кислотный хромоген черный специальный (эрихром черный Т) и др. Последние два в щелочной среде имеют синюю окраску. Ионы кальция, магния и ряда других металлов образуют с индикаторами внутрикомплексные соединения (  $\text{Me Ind}$  ), окрашенные в вишнево-красный цвет. По ходу титрования образуются более устойчивые комплексономаты металлов состава (  $-4$  )  $+\text{Me}\gamma_n$ . Вблизи точки эквивалентности, когда оттитрованы все ионы металлов, трилон Б взаимодействует с комплексом  $\text{Me Ind}$  и разрушает его; раствор приобретает синюю окраску. Кислотный хром темно-синий – 2-(2-оксифенилазо)-1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислота, относится к группе азокрасителей. Анион при  $\text{pH} > 9,3$  в водном растворе окрашен в синий цвет, а комплексы с  $2^+ \text{Mg}$ ,  $2^+ \text{Ca}$ ,  $2^+ \text{Ba}$ ,  $2^+ \text{Zn}$  окрашены в красный цвет. Мурексид – однозамещенная аммонийная соль пурпурной (5,5' – нитрилобарбитуровой) кислоты. Цвет раствора индикатора зависит от pH среды: при  $\text{pH} > 10,3$  –

лиловый (сине-фиолетовый). Комплексы катионов металлов с мурексидом окрашены в различные цвета. Например,  $2^+ \text{Ca}$  – красного,  $2^+ \text{Ni}$  – желтого цвета.

5.5 Кривые комплексометрического титрования. Скачок титрования В качестве примера рассмотрим титрование  $2^+ \text{Ca}$  – ионов раствором ЭДТА при различных значениях рН. Зависимость  $\text{pCa} = -\lg[\text{Ca}^{2+}]$  от объема титранта представлена на рис. 5.1. Как видно из кривой титрования  $2^+ \text{Ca}$  раствором ЭДТА при рН = 6 скачка практически нет. Скачок титрования увеличивается с ростом рН. Зависимость скачка титрования от Кн комплексономата (рК) и от природы  $n^+ \text{Me}$  – ионов представлена на рис. 5.2 и 5.3.

С1 С1 ОН N = N ОН NH-COCH3 SO3Na Рис. 5.1 Кривая титрования  $2^+ \text{Ca}$  - ионов раствором ЭДТА при различных рН Рис. 5.2 Кривая титрования различных  $n^+ \text{Me}$  - ионов раствором ЭДТА Рис. 5.3 Кривые комплексометрического титрования 100 см<sup>3</sup> 0,1 н растворов, содержащих катионы  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$  0,1 н раствором ЭДТА при рН = 4

Анализ кривых комплексометрического титрования:  $\text{pCa}$  рН = 12 рН = 10 рН = 8 рН = 6 V титранта, см<sup>3</sup>  $\text{Ca}^{2+}$  рК = 10,7 V титранта, см<sup>3</sup>  $\text{Mn}^{2+}$  рК = 13,8  $\text{Fe}^{3+}$  рК = 25,1 рКе рКе V (ЭДТА), см<sup>3</sup>  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Zn}^{2+}$  – чем больше скачок титрования, тем увереннее можно фиксировать конечную точку титрования визуальным индикаторным методом; – чем меньше Кн комплексономата металла, тем больше скачок титрования; для малостойких комплексономатов щелочных металлов данный метод не применим; – концентрация реагентов (титруемого катиона металла и титранта) существенно влияет на величину скачка титрования; он растет с увеличением концентрации; при концентрации ионов металла  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> скачок отсутствует; – на скачок титрования резко влияет рН титруемого раствора: изменяя рН, можно определять отдельно смеси катионов различных металлов; например, при рН = 2 комплексометрически можно определить  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Zr(IV)}$  в присутствии  $2^+ \text{Me}$  – ионов.

Содержательный блок 5: «Комплексометрия» Часть 1 А1 В комплексных соединениях внешняя и внутренняя сферы связаны между собой следующим типом связи: 1 ковалентным; 2 ионным; 3 водородным; 4 металлическим. А2 Какой из предложенных вариантов не является синонимом остальных: 1 внутрикомплексные соединения; 2 хелатные соединения; 3 клещевидные соединения; 4 комплексные соединения. А3 Какая из предложенных констант является характеристикой комплексных соединений: 1 Кнест; 2 Кравн; 3 Кд; 4 Ксольват. А4 При взаимодействии с нитратом серебра белый осадок выпадет в следующем случае: 1  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ ; 2  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ ; 3  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$ ; 4  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ . А5 Какой из предложенных реагентов не является комплексономом: 1 трилон Б; 2 нитрилукусная кислота; 3 ЭДТА; 4 уксусная кислота. А6 Выявите соответствие: 1 трилон Б а комплексон I 2 этилендиаминтетрауксусная кислота б комплексон II 3 нитрилтриуксусная кислота в комплексон III 4 транс-1,2- диаминциклогексантиетрауксусная кислота г комплексон IV 1 1)-а 2 1)-б 3 1)-в 4 1)-г 2)-б 2)-а 2)-б 2)-б 3)-г 3)-в 3)-а 3)-а 4)-в 4)-г 4)-г 4)-в А7 В каком случае скачок титрования будет максимальным, если известны рК ионов анализируемых растворов:  $\text{pK}(\text{Ca}^{2+}) = 10,7$ ;  $\text{pK}(\text{Mn}^{2+}) = 13,2$ ;  $\text{pK}(\text{Zn}^{2+}) = 16,3$ ;  $\text{pK}(\text{Fe}^{2+}) = 25,1$ . 1  $\text{Ca}^{2+}$ ; 2  $\text{Mn}^{2+}$ ; 3  $\text{Fe}^{2+}$ ; 4  $\text{Zn}^{2+}$ . А8 Выявите соответствия между структурными формулами соединений и их названиями: 1  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; а турнбулева синь; 2  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ; б желтая кровяная соль; 3  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ; в красная кровяная соль; 4  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Г берлинская лазурь. 1 1) - а 2 1) - б 3 1) - а 4 1) - б 2) - б 2) - г 2) - б 2) - а 3) - г 3) - а 3) - в 3) - г 4) - в 4) - г 4) - в А9 Для  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  укажите выражение, определяющее константу устойчивости: 1  $[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ ; 2  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4$ ; 3  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{OH}]^2/[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4[\text{OH}]^2$ ; 4  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{OH}]^2/[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4[\text{OH}]^2$ . А10 Широкое применение ЭДТА и ее динатриевой соли (трилон Б) в аналитической практике объясняется наличием в них следующих функционально-аналитических группировок: 1 карбонильная группа и третичный азот; 2 оксигруппа и азогруппа; 3 карбоксильная группа и третичный азот; 4 карбоксильная и азогруппа.

Часть 2 В1 Вычислите жесткость воды, если в 350 дм<sup>3</sup> ее содержится 105 г  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . 1 0,0037 мэкв/дм<sup>3</sup>; 2 1,85 мэкв/дм<sup>3</sup>; 3 3,70 мэкв/дм<sup>3</sup>; 4 0,0019 мэкв/дм<sup>3</sup>. В2 Сколько граммов нитрата серебра потребуется для осаждения ионов хлора из 0,1 моля  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ? 1 56 г; 2 78 г; 3 34 г; 4 39 г. В3 Определите массовую долю никеля ( $\omega, \%$ ) в алюминиевом сплаве, если после растворения 0,7 г сплава и удаления мешающих элементов объем раствора довели до 100 см<sup>3</sup>. На титрование 25 см<sup>3</sup> этого раствора потребовалось 13,08 см<sup>3</sup> 0,02 н раствора трилона Б. 1 4,43 %; 2 0,28 %; 3 2,02 %; 4 5,23 %. В4 Определите массу кадмия, если после прибавления к раствору 35 см<sup>3</sup> 0,02 н раствора трилона Б на титрование избытка израсходовали 15,3 см<sup>3</sup> 0,02 н  $\text{mgso}_4$ . 1 0,039 г; 2 0,022 г; 3 0,017 г; 4 0,011 г. В5 Определите содержание индифферентных примесей в ацетате свинца ( $\omega, \%$ ), если на титрование раствора, полученного из 0,1 г его, израсходовали 5,84 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора трилона Б. 1 6,1 %; 2 5,1 %; 3 4,1 %;

4 3,1 %. В6 Рассчитайте нормальную концентрацию циркония в растворе, если на титрование 20,00 см<sup>3</sup> этого раствора с хромогеном черным израсходовано 10,15 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора трилона Б. 1 0,0508 н; 2 0,1015 н; 3 0,1505 н; 4 0,2031 н. В7 Рассчитайте концентрацию магния (мэкв/дм<sup>3</sup>) в воде, если на титрование 100 см<sup>3</sup> воды трилоном Б с хромогеном черным израсходовано 19,2 см<sup>3</sup> 0,1012 н раствора трилона Б. 1 0,019 мэкв/дм<sup>3</sup>; 2 0,194 мэкв/дм<sup>3</sup>; 3 1,943 мэкв/дм<sup>3</sup>; 4 19,430 мэкв/дм<sup>3</sup>. В8 На титрование хлорида кадмия(II) при pH = 9,3 в присутствии эрихром черного израсходовано 25,2 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора трилона Б. Рассчитайте массу ионов кадмия в растворе. 1 71,141 мг; 2 141,624 мг; 3 212,765 мг; 4 283,248 мг. В9 Константа нестойкости иона [Ag(CN)<sub>2</sub>] - равна 21 1 10<sup>-</sup>. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,03М растворе K[Ag(CN)<sub>2</sub>], содержащем, кроме того, 0,02 моль/дм<sup>3</sup> KCN. 1 18 6,4 10<sup>-</sup> моль/дм<sup>3</sup>; 2 19 9,5 10<sup>-</sup> моль/дм<sup>3</sup>; 3 20 7,5 10<sup>-</sup> моль/дм<sup>3</sup>; 4 21 8,8 10<sup>-</sup> моль/дм<sup>3</sup>. В10 Титр раствора трилона Б по оксиду кальция равен 0,00072 г/см<sup>3</sup>. Рассчитайте нормальную концентрацию этого раствора. 1 0,0129 н; 2 0,0257 н; 3 0,0386 н; 4 0,0514 н.

Часть 3 С1 Из навески 1,2 г образца, содержащего хромат калия, приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>. К 25 см<sup>3</sup> полученного раствора прилит раствор нитрата свинца. Полученный осадок отфильтрован, промыт, переведен в раствор и обработан 10 см<sup>3</sup> 0,2 н раствора трилона Б, избыток которого оттитрован 8 см<sup>3</sup> 0,1021 н раствора сульфата цинка. Рассчитайте содержание хромат-ионов в образце (ω, %). Элементы решения Баллы По формуле обратного титрования: ( ) ( ) 1000 c1 V1 c2 V2 M X m · - · · = ( ) 0,1M 2 0,2 2 н с Тр. Б = = = ( ) 0,05105M 2 0,1021 2 н с znso4 = = = 1 ( ) [ ] ( ) ( ) ( ) ( ) 1000 Тр. Б Тр. Б znso znso M cro cro 2 4 4 4 pbcro 2 4 4 - - - - · · = c V c V m 0,0687 г 1000 (0,1 10 8 0,05105) 116 4 pbcro ) 2 4 (cro = · - · · = - m 2 k2cro4 + Pb(NO3)2 → 2KNO3 + ↓ pbcro4 Так как 1 1 (pbcro ) (K cro ) 4 2 4 = n n то 1 1 (cro ) (cro ) 4 2 4 pbcro 2 4 K cro 2 4 = - - n n Следовательно, ( ) ( ) 2 4 pbcro4 2 K cro 4 2 cro4 cro - - n = n и ( ) cro (cro ) 0,0687 г 2 4 4 pbcro 2 K cro 4 2 4 = = - - m m 3 Элементы решения Баллы Составим пропорцию: 0,0687 г - 25 см<sup>3</sup> x г - 100 см<sup>3</sup> x = 0,2748 г, где 0,0687 г - это масса 2- cro4 соответствующая аликвоте, а 0,2748 г - масса 2- cro4 - , содержащаяся в полном объеме раствора k2cro4. (cro ) 0,2748 г K cro общ 2 4 2 4 = - m 4 ( ) ( ) ( ) 100 % образца cro cro 2 2 4 4 ω = · - - m m 100 % 22,90 % 1,2 0,2748 (cro ) 2 ω 4 = · = - Таким образом, процентное содержание хромат-ионов в образце равно 22,90 % 5 С2 Для установления титра рабочего раствора трилона Б взято 1,3250 г высушенного карбоната кальция и растворено в мерной колбе вместимостью 250 см<sup>3</sup>. На титрование 25 см<sup>3</sup> этого раствора израс- ходовано 26,47 см<sup>3</sup> раствора трилона Б. Определите нормальность и титр по кальцию раствора трилона Б. Элементы решения Баллы По формуле для метода пипетирования: ( M(caco ) (caco ) 1000 (Тр.Б) 1000 M( ) к 3 3 а а к · · · · · ⇒ = · · = V V m V c V c V X V m ( ) 0,050056M 250 26,47 100 1,325 1000 25 Тр. Б = · · · · c = 1 Так как 2 M(Тр.Б) Э(Тр.Б) = , то н( ) Тр.Б = 2 · c(Тр.Б) ( ) 3 н Тр. Б = 2 · 0,050056 = 0,10011 моль/см<sup>2</sup> Элементы решения Баллы Э(Тр.Б) Т Э(Са) Т Тр.Б Тр.Б Са · = . С учетом ( ) ( ) Тр. Б Тр. Б ттр.Б V m = и m = n · M , формула приобретает вид: ( ) ( ) ( ) Тр. Б Э(Тр.Б) Тр. Б M Тр. Б Э(Са) ттр.Б Са · · · = V n . 3 н( ) Тр.Б можно выразить из формулы для молярной концентрации ( ) 1000 1000 Тр.Б c V n V n c · ⇒ = · = = · · · · = 1000 (Тр. Б) M(Тр. Б) (Тр. Б) (Тр. Б) Э(Са) 2 ттр. Б/Са V c V 4 3 0,002002 г/см<sup>3</sup> 1000 0,050056 20 2 1000 н(Тр.Б) Э(Са) 2 = · · = · · = Таким образом, нормальность и титр по кальцию раствора трилона Б равны 0,10011 моль/дм<sup>3</sup> и 0,002002 г/см<sup>3</sup> 5 6 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ (RED-OX-) ТИТРОВАНИЕ Тр.Б) Методы окислительно-восстановительного (ОВ) титрования или red-ох-методы - это титриметрические методы, основанные на использовании окислительно-восстановительных реакций. Обычно их классифицируют следующим образом. 1 По характеру титранта: - оксидиметрические - методы определения восстановителей с применением титранта-окислителя; - редуктометрические - методы определения окислителя с применением титранта-восстановителя. 2 По природе реагента (титранта), взаимодействующего с определенным веществом: - kmno4 - перманганатометрия; - kbro3 - броматометрия; - KI, Na 2S2O3 - иодометрия; - 2I - иодиметрия; - Br2 - бромометрия; - 4 2 Ce(SO ) - цериметрия 6.1 Условия проведения окислительно-восстановительного титрования Реакция должна протекать практически до конца. ОВ реакция идет тем полнее, чем больше константа равновесия, которая определяется соотношением 0,059 (E E ) lgk 1 - 2 = n , (6.1) где E1 и E2 - стандартные ОВ потенциалы окислителя и восстановителя, n - число электронов, отдаваемых восстановителем окислителю. При значении K>>108 реакция протекает не менее, чем на 99,99 %. Реакция должна протекать быстро. Для ускорения реакции растворы иногда нагревают или проводят титрование в присутствии катализатора. Реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть

исключены. Конечная точка титрования (КТТ) должна определяться точно и однозначно либо с индикаторами, либо без них. В ОВ титровании применяется прямое, обратное и заместительное титрование.

### 6.2 УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

Для обратимой ред-ок-системы, выражаемой уравнением  $\text{окисл} + n e \rightleftharpoons \text{восст}$ , величина ОВ потенциала (E) определяется уравнением  $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{восст}]}{[\text{окисл}]}$  (6.2) где E – ОВ потенциал, В; E<sup>0</sup> – стандартный ОВ потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · град); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в реаквосст ции; F – число Фарадея, равное 96500 Кл; [Окисл] – концентрация окисленной формы, моль/дм<sup>3</sup>; [Восст] – концентрация восстановленной формы, моль/дм<sup>3</sup>. Если в реакции принимают участие Н<sup>+</sup> –ионы, то значение E зависит от [Н<sup>+</sup>]  $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{восст}][\text{H}^+]^m}{[\text{окисл}]}$  (6.3) Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от ln к lg, то при 298К(25 С) о T = уравнение примет вид  $E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{восст}][\text{H}^+]^m}{[\text{окисл}]}$  (6.4) Таким образом, потенциал ОВ системы зависит от: природы реагирующих веществ (E<sup>0</sup>), температуры, концентрации окисленной и восстановленной форм, а также концентрации Н<sup>+</sup> –ионов. При 25 °с коэффициент  $\frac{0,059}{n} = \frac{RT}{nF} \ln 10$ ; при 30 °с – 0,060 т.е. Температура не очень сильно влияет на потенциал. Более существенное влияние температуры на энергию активации, скорость и механизм ОВ реакции. Бывают реакции, когда Н<sup>+</sup> –ионы в реакции не участвуют, а рн влияет на потенциал системы. Значение стандартных ОВ потенциалов приведены в справочных таблицах. В табл. 6.1 приведены ОВ потенциалы некоторых систем.

### 6.1 Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем

Система E<sup>0</sup>, В

$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightarrow \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50
$\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}$	+0,15
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68

Окислитель – вещество с большим значением E<sup>0</sup>. Меняя соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм, а также концентрацию Н<sup>+</sup> –ионов, можно изменить E в широких пределах, а, следовательно, направить реакцию в нужную нам сторону.

### 6.3 Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим реакцию:  $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ , или:  $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  (А) Рассчитаем  $E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$  (6.5) В реакции участвуют две пары: E<sub>1</sub> = 1,51 В E<sub>2</sub> = 0,77 В  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  E<sub>1</sub> > E<sub>2</sub>, поэтому  $\text{KMnO}_4$  – окислитель,  $\text{FeSO}_4$  – восстановитель. Для равновесной ОВ реакции имеем  $\Delta G^0 = -nFE^0$  – изменение свободной энергии  $\Delta G^0 = -nFE^0$ ,  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  или  $R \ln K = nFE^0$ ;  $T = \frac{nFE^0}{2,303 R} \lg K$  (6.6) Для данной реакции:  $62,7 = \frac{5 \cdot 96500}{2,303 \cdot 8,31} \lg K$   $\lg K = 0,77$   $K = 10^{0,77} = 5,9$ , и константа равновесия  $K = 10^{0,77} = 5,9$ . Эта константа показывает полноту протекания реакции. Чем она больше, тем полнее протекает реакция. Для того, чтобы узнать пригодна та или иная ОВ реакция для количественных определений, следует рассчитать ее константу равновесия. Чем больше разность E<sub>1</sub> – E<sub>2</sub>, тем энергичнее протекает реакция. Пример:  $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  (Б)  $E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$   $\lg K = 10,57$   $K = 10^{10,57} = 3,7 \cdot 10^{10}$  Реакция (Б) протекает менее полно, чем реакция (А).

### 6.4 СОПРЯЖЕННЫЕ (ИНДУЦИРОВАННЫЕ) РЕАКЦИИ

Прямой зависимости между полнотой протекания реакции и скоростью окислительно-восстановительной реакции нет. Последняя не зависит от величины E. ОВ реакция протекает в несколько стадий и скорость ее определяется самой медленной стадией. При ОВ реакциях возможно образование катализатора в процессе протекания реакции. Это явление называется автокатализом. В результате многостадийного протекания ОВ реакций образуются неустойчивые промежуточные соединения. Реакция, вызванная какой-либо другой реакцией, протекающей в том же растворе, называется сопряженной (индуцированной). Так, реакция А сама по себе невозможна.  $\text{O}_2 + 8\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  (А) Однако  $\text{KMnO}_4$  содержит примеси  $2+\text{Mn}$  и  $\text{MnO}_2$ , которые обуславливают реакции Б и В  $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$  (Б)  $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (В) В результате реакция А ускоряется. Вещество, участвующее в двух реакциях А и Б, –  $\text{KMnO}_4$  – называется актором. Вещество, непосредственно реагирующее с актором ( $\text{KMnO}_4$ ) под влиянием индуктора ( $2+\text{Mn}$ ), называется акцептором ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Химизм сопряженных реакций изучал Н.А. Шилов. Он очень сложен и не всегда точно установлен.

### 6.5 ИНДИКАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

В ряде случаев ОВ титрования точку эквивалентности фиксируют по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой

избытком окрашенного стандартного раствора. Кроме того, могут быть использованы в методах окисления-восстановления так называемые red-ox-индикаторы, которые изменяют окраску в зависимости от величины E. Наиболее широко для фиксирования точки эквивалентности применяют физико-химические методы. В качестве стандартного раствора в перманганатометрии применяют раствор  $KMnO_4$ , который обладает наиболее высокой окислительной активностью в кислой среде  $E = 1,51$  В. Здесь индикатор – сам реактив, который в кислой среде обесцвечивается. В случае применения сильно разбавленных растворов или титрования окрашенных растворов в качестве индикатора используется дифениламин – ОВ индикатор. Обратимые ОВ индикаторы – органические соединения, имеющие в окисленной и восстановленной форме различную окраску: 1 окраска 2 окраска  $Ind_{ox} + \leftrightarrow red - [Ind] [Ind] \lg n 0,059 E E red 0 ox Ind = Ind +$ . Изменение окраски индикатора зависит от соотношения концентрации  $Ind_{ox}$  окисленной и восстановительной формы. Как и для кислотно-основных индикаторов человеческий глаз воспринимает окраску раствора той формы индикатора, концентрация которой приблизительно в 10 раз больше концентрации другой формы того же индикатора, т.е. При  $[Ind_{ox}] [Ind_{red}] = 10$  раствор принимает окраску окисленной формы и наоборот. При  $n = 1$  и отношении 10:1 или 1:10 интервал перехода индикатора рассчитывают по формуле

$E = 0,059 0 Ind = Ind \pm$ . Другим примером обратимых red-ox-индикаторов является свежеприготовленный раствор крахмала, который окрашивается в синий цвет в присутствии йода.

### 6.6 КРИВЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Процесс окислительно-восстановительного титрования можно изобразить графически как изменение окислительно-восстановительного потенциала E раствора в процессе титрования. Рассмотрим реакцию, протекающую по уравнению  $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$ .

Предположим, что для титрования взято 100 см<sup>3</sup> 0,1 н.раствора соли  $Fe^{2+}$ . В качестве титранта используем 0,1н раствора  $KMnO_4$ . Расчет потенциала E (см. Табл. 6.2):

6.2 Титрование раствора  $Fe(II)$  раствором  $KMnO_4$  Прибавлено  $KMnO_4$ , см<sup>3</sup> Соотношение концентраций E, В До точки эквивалентности 90,0  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] 90/10 10/3 2 = \approx + + 0,83 99,0 [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] 99/1 100/3 2 = \approx + + 0,89$

99,9  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] 99,9/0,1 1000/3 2 = \approx + + 0,94 100,0 E = (5 \cdot 1,51 + 0,77) (1 + 5) 1,39$  После точки эквивалентности 100,1  $[MnO_4^-]/[Mn^{2+}] 0,1/100 0,001/2 4 = - + 1,47 101,0 [MnO_4^-]/[Mn^{2+}] 1,0/101 0,01/2 4 = - + 1,49$

1 В процессе титрования до точки эквивалентности  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] \lg 0,059 E E 2 3 0 + + = + n \cdot 2$  В точке эквивалентности для уравнения (a b) (be ae) E аокисл ввосст вокисл авосст 0 2 0 1 1 2 2 1 + + = +  $\rightarrow +$ .

3 После точки эквивалентности E (mno Mn) 1,51 (0,059 5)lg([mno] [Mn]), 2 4 2 4 - + - + = + так как  $[H^+] = 1 +$  моль/дм<sup>3</sup>. На основании этих данных строят кривую титрования (рис 6.1) Рис. 6.1 Кривая титрования 0,1 н раствора  $FeSO_4$  0,1 н раствором  $KMnO_4$  Кривая также как и в методе нейтрализации имеет скачок титрования (скачок E). В отличие от метода нейтрализации здесь точка эквивалентности может быть расположена не в середине скачка. Скачок E в данном случае наблюдается в интервале значений E от 1,47 до 0,94 и равен 0,53 В. При особо точных определениях необходимо учитывать процессы комплексообразования, осаждения, которые могут протекать в окислительно-восстановительных системах и оказывать влияние на окислительно-восстановительные потенциалы.

6.7 ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ Титрант – 0,1; 0,05 н раствор  $KMnO_4$ , стандартизацию раствора которого проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  на основе реакции:  $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

Водные растворы  $KMnO_4$  неустойчивы вследствие протекания реакции:  $4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2 \uparrow + 4OH^-$ . Эта реакция ускоряется при действии света, поэтому раствор  $KMnO_4$  хранят в склянках из темного стекла. Условия титрования: среда – сильно кислая ( $H_2SO_4$ ), нагревание (60-80 C K o), медленное титрование (особенно в начале), индикатор – титрант  $KMnO_4$ .

Для определения восстановителей применяют прямое титрование. Используя обратное титрование, определяют содержание окислителей. Перманганатометрия – один из самых распространенных методов ОВ титрования. Достоинства метода: титрование проводится без индикатора, высокое значение ОВ потенциала в кислой среде (+1,51 В) позволяет определять большое количество веществ с меньшим значением E; доступность титранта. Недостатки метода: невозможность приготовления стандартного раствора титранта по точной навеске, его нестабильность при хранении, необходимость строгого соблюдения условий проведения титрования, регламентируемых соответствующей методикой.

6.8 ИОДОМЕТРИЯ В основе метода реакция:  $2I^- + O_2 \rightarrow I_2 + Re d - - I^-$  ион – сильный восстановитель, однако растворы  $KI$  в качестве титрантов не применяются, так как они неустойчивы и окисляются на воздухе, поэтому обычно к





его плотность равна 1,02 г/см<sup>3</sup> 1 4,82 %; 2 3,92%; 3 2,54 %; 4 1,96 %. В10 Для определения содержания меди иодометрически навеску меди 0,6354 г растворили в азотной кислоте и после соответствующей обработки перенесли в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Раствор доведен дистиллированной водой до метки. Вычислите молярную концентрацию соли меди (моль/дм<sup>3</sup>) 1 0,01; 2 0,015; 3 0,02; 4 0,025. Часть 3 С1 Навеску сплава массой 1,0000 г, содержащего железо, обработали раствором серной кислоты. К раствору добавили 25 см<sup>3</sup> 0,2 н раствора  $KMnO_4$ , на титрование избытка которого израсходовали 5 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора  $H_2C_2O_4$ . Рассчитайте содержание Fe ( $\omega$ , %) в образце. Элементы решения Баллы  $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2 \uparrow$  (1) К  $SO_8H_2O_{10}FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe(SO_4)_2 + 2MnSO_4 + 4H_2O + 2K_2SO_4 + 2H_2O + 10CO_2 \uparrow$  (2)  $H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 \uparrow + 8H_2O$  (3) 1 Эквивалентная масса  $H_2C_2O_4$  равна  $M(H_2C_2O_4)/2 = 90/2 = 45$  г/моль 2 Элементы решения Баллы  $m = n \cdot V$  2 2 4  $H_2C_2O_4$  (H C O) н Э; (H C O) 0,1 0,005 45 0,0225 г  $m = n \cdot V$ ; (H C O) 0,0225/90 0,00025 моль  $n = m/M = 0,00025/45 = 0,00000556$  моль. По уравнению реакции(3): 0,0001 моль  $5 \cdot 2 (KMnO_4)$  0,00025  $n = 4 \cdot m/M = 0,00025/158 = 0,00000158$  моль. Из уравнения реакции следует что со щавелевой кислотой прореагировало избыточное количество  $KMnO_4$ , следовательно:  $(KMnO_4)$  0,0001 моль  $n = 4 \cdot m/M = 0,0001/158 = 0,000000632$  моль. Общая масса  $KMnO_4$  равна:  $(KMnO_4)$  н Э 0,2 31,6 0,025 0,158 г  $m = n \cdot V = 0,000000632 \cdot 25 = 0,0000158$  г. Количество вещества  $KMnO_4$  прореагировавшего по уравнению (2) равно:  $(KMnO_4)$  0,001 0,0001 0,0009 моль  $(KMnO_4)$   $(KMnO_4)$   $(KMnO_4)$ ; 4 4 4 общ 4 изб = - = - = -  $n = n - n = 3$  Из уравнения реакции (2) следует, что  $1 \cdot 5 \cdot 2 \cdot 10 (KMnO_4)$   $(FeSO_4)$  4 4 = =  $n = n$ , следовательно  $(FeSO_4)$  5  $(KMnO_4)$  5 0,0009 0,0045 моль  $n = 4 \cdot m/M = 0,0045/158 = 0,0000285$  моль. Из уравнения реакции (1) следует, что  $1 \cdot 1 (FeSO_4)$   $(Fe)$  4 =  $n = n$ , следовательно  $(Fe)$   $(FeSO_4)$  0,0045 моль  $n = n = 4 \cdot m/M = 0,0045/56 = 0,0000804$  моль;  $m(Fe) = 56 \cdot 0,0000804 = 0,0045$  г;  $100\% \cdot 0,0045/1,000 = 0,45\%$   $\omega(Fe) = 0,45\%$ . Таким образом, массовая доля железа в сплаве равна 0,45 % 5 С2 В мерной колбе смешали избыток раствора  $KClO_3$  и  $KCl$  в кислой среде. В результате этого выделился газ объемом 0,112 дм<sup>3</sup>, который был пропущен через 2,5 % раствор резорцина. К этой смеси добавили избыток раствора  $KI$  и выделившийся  $I_2$  оттитровывают 20 см<sup>3</sup> 0,2 н раствора  $Na_2S_2O_3$ . Вычислите массу раствора резорцина. Элементы решения Баллы  $KClO_3 + 5KCl + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$  (1)  $Cl_2 + 2KI \rightarrow I_2 + 2KCl$  (2)  $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$  (3) (4) 1 Эквивалентная масса  $Na_2S_2O_3$  равна 158 г / моль 1  $M(Na_2S_2O_3)$  2 2 3 =  $m = n \cdot V$ ; так как  $(Na_2S_2O_3)$  0,02 0,2 158 0,632 г  $m = n \cdot V = 0,002 \cdot 158 = 0,316$  г. Из уравнения реакции (3)  $(I_2)$  0,002 моль; 2 1  $(Na_2S_2O_3)$   $(I_2)$  2 2 2 3 2 = =  $n = n$  Из условия задачи следует, что  $I_2$  образовался в результате реакции избытка  $Cl_2$  (не прореагировавшего с резорцином) с  $KI$ . Из реакции (2) видно, что  $1 (Cl_2)$   $(I_2)$  2 2 =  $n = n$   $(Cl_2)$  изб = 0,002 моль 3 Элементы решения Баллы Общее количество вещества  $Cl_2$  равно: 0,005 моль 22,4 0,112  $(Cl_2)$   $n = 2 \cdot m/M = 0,112/56 = 0,002$  моль. Следовательно, количество  $Cl_2$ , пошедшего на реакцию с резорцином равно:  $n(Cl_2)$  общ -  $n(Cl_2)$  изб = 0,005 моль - 0,003 моль = 0,002 моль 4 Из уравнения реакции (4)  $(C_6H_4(OH)_2)$  0,001 моль; 1 3  $(C_6H_4(OH)_2)$   $(Cl_2)$  6 4 2 6 4 2 2 = =  $n = n$   $M(C_6H_4(OH)_2) = 110$  г / моль  $m(\text{резорцина}) = 0,001 \cdot 110 = 0,11$  г  $m(\text{р-ра резорцина}) = 4,4$  г 0,026 0,11 = Таким образом, раствор резорцина равен 4,4 г. 5 7 Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа «Создание нового прибора часто имеет не меньшее значение, чем крупное открытие. Работа по созданию новых приборов должна цениться не меньше, чем любое научное исследование». М.В. Келдыш Эти методы анализа используют зависимость между физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом. Физические свойства измеряются с помощью приборов – «инструментов» – отсюда их название. Достоинства этих методов: – возможность автоматизации; – низкий предел обнаружения (1 – 9 10<sup>-6</sup> мкг) и малая предельная концентрация до 12 10<sup>-6</sup> г/мл; – высокая чувствительность – величина тангенса угла наклона градуировочной кривой зависимости физического параметра (ось ординат) от концентрации (ось абсцисс). Чем больше тангенс угла, тем чувствительнее метод, т.е. Для получения одинакового изменения физического свойства требуется меньшее изменение концентрации или количества определяемого вещества; – высокая селективность; – малая продолжительность. Недостатки: – воспроизводимость хуже классических методов; – погрешности  $\pm 5,0\%$  (в классических методах: 0,1 – 0,5 %); – сложность аппаратуры, ее высокая стоимость. 7.1 ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА Эти методы основаны на использовании зависимости физических свойств вещества от их химического состава. Наиболее распространены следующие физические методы анализа. 1 Спектральный анализ основан на исследовании спектров поглощения и испускания исследуемого вещества. Таким методом установлен состав Солнца и звезд. По интенсивности характеристических спектральных линий судят о количественном составе (1859 г немецкие ученые Бунзен и Кирхгоф). Излучение света нагретыми твердыми телами можно наблюдать довольно часто. Когда нагревают кусок стали, то он

вначале раскаляется и испускает красный свет; при более высокой температуре свечение становится белым. Этот белый свет состоит из всех цветов видимого спектра, такое излучение называется непрерывным. Если нагревать кристаллы  $\text{NaCl}$ , то они испускают желтый свет, т.е. В состав этого излучения входит лишь несколько характеристических типов излучения –  $\text{Na}^+$ . Природа излучения различна для различных веществ. Наиболее часто наблюдается линия испускания, соответствующая переходу из первого возбужденного состояния в основное, т.е. В состояние с наименьшей энергией. Подобную линию называют резонансной. Преимущества метода: низкий предел обнаружения (до  $10^{-6}$  %), экспрессность, для анализа требуется небольшое количество вещества, возможность проведения анализа на расстоянии (натриевый пояс Земли на расстоянии 80 км от поверхности был обнаружен этим методом). Однако по точности он уступает классическим методам. Приборы: стилометры, стилоскопы, спектрографы и фоторегистрирующие квантометры.

2 Люминесцентный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции (свечения) от концентрации вещества. Эту зависимость впервые установил русский ученый С. М. Вавилов. \* молекула +  $h\nu \rightarrow$  молекула (возбужденное состояние) Эту реакцию можно осуществить за счет: света – фотолюминесценция; рентгеновских лучей – рентгенолюминесценция; радиоактивного излучения – радиолюминесценция; химических реакций – хемилюминесценция. Эти методы, обладая очень низким пределом обнаружения ( $10^{-6}$  –  $10^{-8}$  %, иногда до  $10^{-9}$  %) оказались весьма эффективными при анализе редких и рассеянных элементов, высокочистых веществ (ИРЕА, Е.А. Божевольнов). Е.А. Божевольнов говорил, что применять химические методы для анализа высокочистых веществ равносильно определению веса шерсти верблюда путем взвешивания его до и после стрижки.

3 Рефрактометрия – зависимость показателя преломления от концентрации. Преломление (рефракция) – изменение направления прямолинейного распространения при переходе из одной среды в другую, при этом происходит взаимодействие света со средой. Рефрактометрия – измерение преломления света, которое оценивается величиной показателя преломления. Метод отличается простотой выполнения и обеспечивает точность до  $10^{-3}$  %, поэтому находит широкое применение. При определении содержания жиров в пищевых продуктах (зерно, зернобобовые и продукты их переработки, хлебобулочные изделия и т.д.) Применяют рефрактометрический метод. Метод основан на извлечении жира из навески изделия  $\alpha$ -бромнафталином или  $\alpha$ -хлорнафталином. Процент жира определяют по разности коэффициента преломления растворителя и раствора жира в растворителе (табл. 7.1).

7.1 Физические свойства жира

Жир	Коэффициент преломления	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Подсолнечное масло	1,4748	0,919
Коровье масло	1,4605	0,920
Маргарин	1,4690	0,928
Арахисовое масло	1,4696	0,917

Для смеси жиров или неизвестного жира плотность принимается равной 0,920 г/см<sup>3</sup>.

1 Денсиметрия – зависимость плотности от концентрации (царь Гиерон поручил физику Архимеду определить состав золотой короны. Архимед по плотности определил, что она состоит не из чистого золота, а из сплава золота и серебра. Журнал "Наука и жизнь", 1977 г, № 3, с. 155). Определение проводят с помощью денсиметра (ареометра). Имеются таблицы зависимости концентрации от плотности растворов различных кислот, оснований и солей. Метод находит широкое применение в аналитической химии, так как от концентрации реагентов зависят многие параметры протекания химических реакций. По изменению плотности костей судят об их состоянии при лечении остеопороза.

2 Рентгеноструктурный анализ – для исследования веществ используют рентгеновские лучи (анализ сплавов, металлов, строительных материалов).

3 Магнитная спектроскопия. В последнее время метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нашли широкое применение в аналитической химии. ЯМР основан на использовании обусловленного ядерным магнетизмом резонансного поглощения электромагнитных волн исследуемым веществом. ЭПР – использование явления резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными частицами в постоянном магнитном поле.

4 Атомно-абсорбционный метод основан на способности атомов металлов в газах пламени поглощать световую энергию при определенном значении длины волны. Атомно-абсорбционный метод позволяет определять примеси до  $10^{-12}$  %. Около 70 % элементов периодической системы Д.И. Менделеева определены этим методом. Одна из японских фирм изготавливает приборы, позволяющие одновременно определять 71 элемент (данные 1978 г).

7.2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА Особенно велика их роль в экологическом мониторинге. Лишь современные методы анализа, как спектроскопические, электрохимические, хроматографические и другие (среди них отметим масс-спектрометрию), позволяют достигать необходимых низких пределов

обнаружения, высокой чувствительности и избирательности определений. Ввиду важности этой проблемы многие фирмы насыщают рынок приборами простыми и сложными, специально приспособленными для решения задач мониторинга различных объектов. Физико-химические методы анализа основаны на изменении физических свойств исследуемой системы, происходящих в результате определенных химических реакций. Обычно этот анализ проводят титрованием. В основе термометрического титрования – изменение температуры в процессе титрования реакционной смеси, находящейся в термически изолированном сосуде. Радиометрическое титрование – изменение радиоактивности какого-либо компонента исследуемой системы в процессе протекания аналитической реакции. Электрохимические, оптические, хроматографические методы анализа более подробно рассмотрим далее. В последнее время в аналитической практике используют гибридные методы анализа – это методы анализа, в которых органически объединено предварительное разделение и концентрирование и последующее определение компонентов тем или иным методом. Такая гибридизация реализуется в одном компактном приборе. Типичным примером таких методов является хроматографическое разделение  $\text{Cu}^{2+}$ – и  $\text{Fe}^{3+}$ – ионов и последующее количественное определение  $\text{Cu}^{2+}$  – титриметрическим, а  $\text{Fe}^{3+}$  – фотометрическим методами. Достоинства этих методов: высокая степень разделения, относительная простота, низкий предел обнаружения, возможность автоматизации. 7.3

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на измерении и регистрации электрических параметров системы (аналитических сигналов), изменяющихся в результате протекания химических реакций. Электрохимическая система обычно состоит из электрохимической ячейки, представляющей собой единое конструктивное оформление сосуда с исследуемым раствором и электродами. Принята следующая классификация этих методов: 1 Классификация, учитывающая природу источника электрической энергии в системе. Различают две группы методов: – методы без наложения внешнего потенциала. Здесь источник электрической энергии – сама электрохимическая система (гальванический элемент). К таким методам относятся потенциометрические методы. – методы с наложением внешнего потенциала. К ним относятся: кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия. 2 Классификация по способу применения. Различают прямые и косвенные методы. – прямые методы. Измеряют аналитический сигнал как функцию концентрации раствора и по показаниям прибора находят содержание вещества в растворе (Прямая потенциометрия, прямая кондуктометрия и т. Д.). – косвенные методы – это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы (кондуктометрическое, амперометрическое титрование и т. Д.). Развитию и усовершенствованию электрохимических методов анализа способствовали успехи в области электрохимии и приборостроении. Различия между электрохимическими методами анализа в основном обусловлены природой электродов и измерительными приборами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Булатов, М.И. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа./ М.И. Булатов, И.П. Калинин. Л.: Химия, 1986, 378 с.
- 2 Васильев, В.П. Аналитическая химия: в 2 т./ В.П. Васильев. М.: Высшая школа. 1989. Т. 1, 2
- 3 Васильев, В.П., Калинина, Л.А. и др. Сборник вопросов и задач по аналитической химии. М.: Высшая школа. 1976. 216 с.
- 4 Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализе / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. М.: Высшая школа. 1991. 256 с.

- 5 Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии: в 2 кн / Ю.А. Золотов и др. М., 1999. Кн. 1, 2.
- 6 Клещев, Н.Ф. Задачник по аналитической химии / Н.Ф. Клещев и др. М.: Химия, 1993. 221 с.
- 7 Крешков, А.П. Основы аналитической химии: в 3 кн / А.П. Крешков. М.: Химия, 1976. Кн. 1, 2, 3.
- 8 Лебедева, М.И. Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа / М.И. Лебедева, Б.И. Исаева. Тамбов: Тамб. Гос. Техн. Ун-т, 1996. 105 с.
- 9 Лебедева, М.И. Практикум по аналитической химии / М.И. Лебедева, Б.И. Исаева и др. Тамбов: Изд-во Тамб. Гос. Техн. Ун-та, 2002. 79 с.
- 10 Лурье, Н.Н. Справочник по аналитической химии / Н.Н. Лурье. М.: Химия, 1971. 453 с.
- 11 Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия: в 2 кн / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. М.: Химия, 1990. Кн. 1, 2.
- 12 Попечителей, Е.П. Аналитические исследования в медицине, биологии и экологии / Е.П. Попечителей. М.: Высшая школа. 2003. 279 с.
- 13 Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1987. 245 с.