

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

А. Г. Булычев

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА В ПИЩЕВОЙ БИОТЕХНОЛОГИИ**

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины для студентов,
обучающихся в бакалавриате по направлению подготовки
19.03.01 Биотехнология

Калининград
Издательство ФГБОУ ВО «КГТУ»
2024

УДК 577.1 (076)

Рецензент

кандидат биологических наук, доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «КГТУ»
Е. В. Нижникова

Булычев, А. Г.

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа в пищевой биотехнологии: учеб.-методич. пособие по изучению дисциплины для студ., обучающихся в бакалавриате по напр. подгот. 19.03.01 Биотехнология / А. Г. Булычев. – Калининград: Изд-во ФГБОУ ВО «КГТУ», 2024. – 100 с.

В учебно-методическом пособии по изучению дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа в пищевой биотехнологии» представлены учебно-методические материалы по освоению тем лекционного курса, включающие подробный план лекции по каждой изучаемой теме, вопросы для самоконтроля, список учебной литературы, отражены рекомендации для выполнения контрольной работы, варианты контрольной работы для направления подготовки 19.03.01 Биотехнология, формы обучения очная, заочная.

Табл. 7, рис. 6, список лит. – 13 наименований

Учебно-методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию кафедрой химии 1 апреля 2024 г., протокол № 6

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала методической комиссией института агроинженерии и пищевых систем ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет» 20 мая 2024 г., протокол № 5

УДК 577.1 (076)

© Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Калининградский государственный
технический университет», 2024 г.
© Булычев А. Г., 2024 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ОСВОЕНИЮ	6
1.1. Предмет аналитической химии. Теоретические основы химическо- го анализа	9
1.1.1. Основные периоды развития аналитической химии.....	9
1.1.2. Предмет аналитической химии. Роль и место аналитической химии в обществе и среди других химических дисциплин.....	11
1.1.3. Основные способы выражения концентраций растворов (массовая доля, миллионная доля, миллиардная доля, титр, титр по определяемому веществу, молярная, нормальная, моляльная концентрации).....	12
1.1.4. Классификация аналитических методов.....	14
1.1.5. Равновесие в гомогенных водных растворах, расчет рН различных растворов.....	16
1.1.6. Равновесие в гетерогенных водных растворах, произведение растворимости.....	19
1.1.7. Равновесие в окислительно-восстановительных процессах.....	23
1.1.8. Комплексные соединения, устойчивость комплексных соединений.....	23
1.2. Качественный анализ. Понятие дробного и систематического ана- лиза	25
1.2.1. Качественный анализ. Анализ смеси катионов 1-й группы.....	28
1.2.2. Качественный анализ. Анализ смеси катионов 2-й группы.....	29
1.2.3. Качественный анализ. Анализ смеси катионов 3-й группы.....	29
1.2.4. Качественный анализ. Анализ смеси катионов 4-й группы.....	30
1.2.5. Качественный анализ. Анализ смеси катионов 5-й группы.....	31
1.2.6. Качественный анализ. Анализ смеси анионов 1–3-й аналитиче- ских групп.....	31
1.3. Количественный анализ	32
1.3.1. Основные понятия и определения. Аналитические характеристики. Измерение и оценка результатов анализа.....	32
1.3.2. Методы количественного анализа. Титриметрический анализ.....	40
1.3.3. Методы количественного анализа. Гравиметрический анализ.....	51
1.3.4. Оптические методы анализа.....	60
1.4. Физико-химические методы анализа	66
1.4.1. Спектрофотометрический метод анализа.....	66
1.4.2. Хроматографический анализ.....	68

1.4.2.1. Бумажная хроматография как метод разделения и идентификации ионов.....	70
2. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ВЫПОЛНЕНИЮ.....	72
2.1. Оформление и выбор варианта контрольной работы.....	72
2.2. Методические указания по выполнению контрольной работы.....	73
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	77
Приложения	78
Приложение 1. Контрольная работа	78
РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ.....	88
Приложение 2. Вопросы к промежуточной аттестации (экзамен).....	97

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа в пищевой биотехнологии» относится к математическому и естественнонаучному модулю образовательной программы бакалавриата по направлениям подготовки 19.03.01 Биотехнология.

Дисциплина «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа в пищевой биотехнологии» входит в состав вариативной части ОП ВО. Дисциплина изучается в третьем и четвертом семестрах. Трудоемкость освоения дисциплины – семь зачетные единицы (ЗЕТ), т. е. 252 академических часа учебной работы студента. Целью освоения дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа в пищевой биотехнологии» является формирование знаний теоретических основ химии и свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе и умения их использовать в своей профессиональной деятельности.

Задачами изучения дисциплины являются: изучение основных законов химии; приобретение навыков постановки и проведения лабораторных исследований; умение описывать результаты опытов и делать выводы; способность применять теоретические знания по дисциплине в профессиональной и практической деятельности специалиста.

В результате изучения дисциплины студент должен:

знать:

- закон действия масс,
- закон эквивалентов,
- формулы для расчета рН различных растворов, способы выражения концентраций растворов и их взаимные перерасчеты;
- основные химические и физико-химические методы анализа веществ, их сущность, теоретические основы и области применения;
- метрологические характеристики методов анализа;

уметь:

- применять методы экспериментального исследования в практической и научно-исследовательской деятельности;

владеть:

- ключевыми теоретическими и прикладными вопросами аналитической химии.

Учебный материал по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа в пищевой биотехнологии» изучается студентами в третьем и четвертом семестрах.

Промежуточная аттестация по дисциплине (в третьем семестре) – зачет, итоговая аттестация по дисциплине (после четвертого семестра) – экзамен. В четвертом семестре предусматривается курсовая работа, по результатам кото-

рой также выставляется оценка. Экзаменационный билет содержит вопросы, соответствующие содержанию тем учебной программы дисциплины.

Для оценивания поэтапного формирования результатов освоения дисциплины (текущий контроль) предусмотрены тестовые задания. Тестирование обучающихся проводится после изучения соответствующих тем. Тестовое задание предусматривает выбор правильного ответа на поставленный вопрос из предлагаемых вариантов ответа. Перед проведением тестирования преподаватель знакомит студентов с вопросами теста, а после проведения тестирования проводит анализ его работы. Перечень примерных тестовых заданий представлен в фонде оценочных средств по данной дисциплине.

1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ОСВОЕНИЮ

Лекционный курс по дисциплине включает основные вопросы общей неорганической и органической химии

Тематический план лекционных занятий (ЛЗ) представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Объем (трудоемкость освоения) и содержание ЛЗ

№ п/п	Тема	Содержание	Кол-во часов
3 семестр			
1	Предмет аналитической химии. Теоретические основы химического анализа	Основные периоды развития аналитической химии. Предмет аналитической химии. Роль и место аналитической химии в обществе и среди других химических дисциплин Классификация аналитических методов. Основные способы выражения концентраций растворов (массовая доля, миллионная доля, миллиардная доля, титр, титр по определяемому веществу, молярная, нормальная, моляльная концентрации). Равновесие в гомогенных водных растворах, расчет pH различных растворов. Равновесие в гетерогенных водных растворах, произведение растворимости. Равновесие в окислительно-восстановительных процессах. Комплексные соединения, устойчивость комплексных соединений	1
2	Качественный анализ. Анализ смеси катионов 1–2	Понятие качественного анализа. Дробный анализ. Примеры. Систематическое разделение катионов. Катионы 1–2	1
3	Качественный анализ. Анализ смеси катионов 3 аналитической группы	Дробный анализ. Примеры. Систематическое разделение катионов. Групповые реагенты, реакции и ход анализа катионов 3 аналитической группы	1
4	Качественный анализ. Анализ смеси катионов 4–5 аналитических	Систематическое разделение катионов Реакции и ход анализа катионов 4–5 аналитических групп	1

№ п/п	Тема	Содержание	Кол-во часов
	групп		
5	Качественный анализ. Анализ смеси анионов 1–3 групп	Реакции и ход анализа смеси анионов 1–3 групп	1
6	Количественный анализ. Основные понятия и определения. Аналитические характеристики. Измерение и оценка результатов анализа	Понятие количественного анализа. Понятие объекта, пробы, образца, матрицы образца. Аналитический цикл и его основные этапы. Подготовка вещества к анализу, предварительные испытания. Методы разделения и концентрирования вещества: экстракция, дистилляция и перекристаллизация. Пробоотбор и пробоподготовка	1
		Аналитические характеристики. Правильность. Воспроизводимость Чувствительность. Предел обнаружения. Нижняя граница определяемых содержаний. Селективность. Понятие сходимости и воспроизводимости результатов. Измерение и оценка результатов. Обработка погрешностей. Среднее значение. Выборочное стандартное отклонение, ее характеристика. Относительное стандартное отклонение. Доверительный интервал. Законы сложения погрешностей. Понятие значащих цифра. Действия с приближенными величинами. Примеры	1
	Титриметрический анализ	Титриметрический анализ. Сущность, характеристика и основные теоретические положения. Методы титриметрического анализа. Требования, предъявляемые к титриметрическим реакциям. Мерная посуда, понятие о калибровке мерной посуды. Способы титрования. Приготовление стандартных растворов. Требования, предъявляемые к стандартным растворам. Расчеты в титриметрическом анализе	1
	Кислотно-основное титрование	Кислотно-основное титрование. Теоретические основы метода. Ионное произведение воды, водородный показатель, степень и константа диссоциации слабых электролитов, закон разбавления Освальда, гидролиз солей, буферные растворы. Вывод основных формул, характеризующих pH растворов. Кривые титрования, их анализ и значение. Индикаторы кислотно-основного титрования. Диаграммы Хэгга. Практическое применение метода кислотно-основного титрования	1
	Окислительно-восстановительное титрование	Окислительно-восстановительное титрование. Классификация методов. Характеристика и теоретические основы метода. Молярная масса эквивалента окислителей и восстановителей. Уравнение Нернста. Построение кривых титрования в методах окисления-восстановления	1
	Осадительное	Титрование по методу осаждения. Произведение	1

№ п/п	Тема	Содержание	Кол-во часов
	титрование	растворимости, правило произведения растворимости. Кривые титрования в методе осаждения. Общая характеристика и практическое применение	
	Комплексонометрия	Комплексонометрическое титрование. Понятия: хелаты, денатность. Кривые титрования в комплексонометрии. Общая характеристика и практическое применение	1
7	Методы количественного анализа. Гравиметрический анализ.	Методы количественного анализа. Гравиметрический анализ. Сущность метода. Основные виды гравиметрии. Последовательность выполнения гравиметрического анализа. Преимущества и недостатки. Осаждаемая и весовая (гравиметрическая) формы. Условия получения осадков. Явления, влияющие на процесс осаждения и характер образованных осадков. Расчеты в гравиметрии. Гравиметрический фактор	2
ИТОГО			14
4 семестр			
13–17	Оптические методы анализа	Физико-химические методы анализа. Особенности и преимущества. Спектральные методы. Виды взаимодействия излучения и вещества. Шкала электромагнитных колебаний и спектральные методы, соответствующие диапазонам шкалы. Рентгеноспектрометрический метод анализа. Общая характеристика и практическое применение. Атомно-адсорбционные методы анализа. Общая характеристика и теоретические основы методов. Основной закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера). Оптическая плотность. Спектры поглощения. Электронная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия (ИК спектроскопия). Фотометрия, турбидиметрия и нефелометрия. Качественный и количественный анализы. Аппаратура. Практическое применение. Эмиссионный спектральный анализ. Теоретические основы метода. Люминесцентный анализ. Общая характеристика и теоретические основы метода. Рефрактометрия. Общая характеристика и теоретические основы метода. Поляриметрия. Общая характеристика и теоретические основы метода. Применение метода. Метод ядерного магнитного резонанса. Общая характеристика и теоретические основы метода. Применение метода	10
18	Хроматографические методы анализа	Хроматография. Классификация методов хроматографии. Природа хроматографии. Устройство газового хроматографа. Детекторы, применяемые в	2

№ п/п	Тема	Содержание	Кол-во часов
		ГЖХ. Основные характеристики детекторов. Принцип работы ПИД, принцип работы ДТП, принцип работы ДЭЗ. Принципиальная схема хроматомасс-спектрометра. Основные характеристики масс-спектра	
		Качественный анализ в ГЖХ (метод стандартов, метод добавок, идентификация по индексам удерживания. Представление данных в хроматографии, основные параметры хроматограммы. Факторы, влияющие на характеристики хроматограммы. Количественный анализ в ГЖХ. Методы измерения площади пика, расчет состава смеси по хроматограмме (метод абсолютной калибровки, метод нормализации, метод внутреннего стандарта, требования к внутреннему стандарту). Жидкостная хроматография. Основные виды жидкостной хроматографии. Гель-хроматография. Принципиальная схема жидкостного хроматографа. Применение ЖХ. Тонкослойная хроматография	2
19	Электрохимические методы анализа.	Электрохимические методы. Кондуктометрия. Теоретические основы метода. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Высокочастотное титрование. Применение.	2
Итого			16
ВСЕГО			30

1.1. Предмет аналитической химии. Теоретические основы химического анализа

1.1.1. Основные периоды развития аналитической химии

Методические указания

Различают следующие основные этапы развития аналитической химии:

1. Наука древних.

Согласно историческим данным, еще император Вавилона (VI в. до н.э.) писал об оценке содержания золота. Древнеримский писатель, ученый и государственный деятель Плиний Старший (I в. н.э.) упоминает об использовании экстракта дубильных орешков в качестве реактива на железо. Уже тогда были известны несколько способов определения чистоты олова, в одном из них расплавленное олово лили на папирус, если он прогорал, то олово чистое, если нет, значит, в олове есть примеси.

С глубокой древности известен первый аналитический прибор – весы. Вторым по времени появления прибором можно считать ареометр, который

был описан в трудах древнегреческих ученых. Многие способы обработки веществ, применяемые в химических ремеслах древних (фильтрование, высушивание, кристаллизация, кипячение), вошли в практику аналитических исследований.

2. Алхимия – реализация химиками стремления общества получить золото из неблагородных металлов (IV–XVI вв). В поисках философского камня алхимики установили состав сернистых соединений ртути (1270 г.), хлористый кальций (1380 г.), научились производить ценные химические продукты, такие как эфирное масло (1280 г.), порох (1330 г.).

3. Иатрохимия или медицинская химия – в этот период основным направлением химических знаний было получение лекарств (XVI–XVII вв).

В этот период появились многие химические способы обнаружения веществ, основанные на переводе их в раствор. В частности, была открыта реакция иона серебра с хлорид-ионом. В этот период было открыто большинство химических реакций, составляющих основу качественного анализа. Было введено понятие «осаждение», «осадок».

4. Эпоха флогистона: «флогистон» – особая «субстанция», которая якобы определяет механизм процессов горения (в XVII–XVIII вв. огонь используется в целом ряде химических ремесел, таких как производство железа, фарфора, стекла, красок). При помощи паяльной лампы был установлен качественный состав многих минералов. Крупнейший аналитик XVIII в. Т. Бергман открыл дорогу современной металлургии, определив точное содержание углерода в различных образцах железа, полученного с использованием каменного угля, создал первую схему качественного химического анализа.

Основателем же аналитической химии как науки считается Р. Бойль (1627–1691 гг.), который ввел термин «химический анализ», применил различные реактивы при проведении качественного анализа, например, нитрат серебра для определения соляной кислоты, соли меди обнаруживал добавлением избытка аммиака. В качестве индикаторов для определения кислот и гидроксидов он использовал настойки фиалок, васильков.

Работы М. В. Ломоносова также принадлежат этому времени, он отрицал наличие флогистона, впервые ввел в практику химических исследований количественный учет реагентов химических процессов и по праву считается одним из основоположников количественного анализа. Он впервые применил микроскоп при изучении качественных реакций и по форме кристаллов делал выводы о содержании тех или иных ионов в исследуемом веществе.

5. Период научной химии (XIX–XX вв.) развитие химической промышленности.

В. М. Севергин (1765–1826 гг.) разработал колориметрический анализ.

Французский химик Ж. Гей-Люссак (1778–1850) разработал титриметрический анализ, широко применяемый до сегодняшнего дня.

Немецкий ученый Р. Бунзен (1811–1899) основал газовый анализ и совместно с Г. Кирхгофом (1824–1887) разработали спектральный анализ.

Русский химик Ф. М. Флавицкий (1848–1917) в 1898 г. разработал методику обнаружения ионов реакциями «сухим путем».

Шведский химик А. Вернер (1866–1919) создал координационную теорию, на основе которой ведется изучение строения комплексных соединений.

В 1903 г. М. С. Цвет разработал хроматографический метод.

6. Современный период.

Если в предыдущий период аналитическая химия развивалась в ответ на социальные запросы промышленности, то на современном этапе развитию аналитической химии движет осознание экологической ситуации современности. Это средства контроля за ОС, сельскохозяйственной продукцией, фармацевтика, продукты питания.

Современные инструментальные физико-химические методы АХ, такие как нейтронно-активационный, атомно-адсорбционный, атомно-эмиссионный, инфракрасная спектрометрия, хроматография, масс-спектрометрия позволяют определять предельно низкие значения веществ.

Таким образом, этапы развития аналитической химии тесно взаимосвязаны с прогрессом общества.

1.1.2. Предмет аналитической химии. Роль и место аналитической химии в обществе и среди других химических дисциплин

Методические указания

Аналитическая химия – это наука, развивающая теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывающая методы определения химического состава вещества и его структуры (строения).

Аналитическая химия является фундаментальной химической наукой, занимающей видное место в ряду других химических дисциплин. Являясь частью химии, аналитическая химия способствовала открытию многих законов: сохранения массы веществ, постоянства состава, эквивалентов, действующих масс и др. Состав различных материалов, изделий, руд, минералов, лунного грунта, далеких планет и других небесных тел установлен методами аналитической химии. Открытие целого ряда элементов Периодической системы (аргона, германия и др.) оказалось возможным благодаря применению точных методов аналитической химии.

В свою очередь, основные законы химии позволили теоретически обосновать и развить методы аналитической химии, которые широко используются

при проведении научных исследований в области неорганической, органической биологической, физической и коллоидной химии. С другой стороны, каждый метод аналитической химии базируется на достижениях всей химии и физики.

Аналитическая химия тесно связана и с другими науками. Связь ее с этими науками чрезвычайно разнообразна. Связь аналитической химии с математикой постоянная и все более укрепляющаяся.

Связь ее с физикой выражается во всем большем развитии физических методов анализа, в основе которых лежат процессы, связанные со строением электронной оболочки и ядра атома. Аналитическая химия тесно связана с техникой и приборостроением, так как совершенствование методов анализа направлено на все более широкое использование инструментальных методов. Методами аналитической химии пользуются также биологические, медицинские, технические и другие науки. Так, в медицине большое значение имеет качественное и количественное определение отдельных элементов, которые входят в состав тканей живых организмов и обуславливают их нормальную физиологическую деятельность. Не менее важную роль играет аналитическая химия в биотехнологии, биотехнологии, сельском хозяйстве, фармацевтической, и многих других отраслях промышленности.

1.1.3 Основные способы выражения концентраций растворов (массовая доля, миллионная доля, миллиардная доля, титр, титр по определяемому веществу, молярная, нормальная, моляльная концентрации)

Методические указания

1. **Массовая доля** (или процентная концентрация вещества) – это отношение массы растворенного вещества m к общей массе раствора. Для бинарного раствора, состоящего из растворённого вещества и растворителя:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}},$$

где – ω – массовая доля растворенного вещества; $m_{в-ва}$ – масса растворённого вещества; $m_{р-ра}$ – масса растворителя.

Массовую долю выражают в долях от единицы или в процентах.

2. **Молярная концентрация** или **молярность** – это количество молей растворённого вещества в одном литре раствора V :

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

где – C – молярная концентрация растворённого вещества, моль/л (возможно также обозначение M , например, $0,2 M HCl$); n – количество растворенного вещества, моль; V – объём раствора, л.

Раствор называют **молярным** или **одномолярным**, если в 1 литре раствора растворено 1 моль вещества, **децимолярным** – растворено 0,1 моля вещества, **сантимолярным** – растворено 0,01 моля вещества, **миллимолярным** – растворено 0,001 моля вещества.

3. **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.

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

$$T = \frac{m_{в-ва}}{V_{p-ра}},$$

где – T – титр растворённого вещества, г/мл; $m_{в-ва}$ – масса растворенного вещества, г; $V_{p-ра}$ – объём раствора, мл.

5. **Мольная доля растворённого вещества** – безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества n к общему количеству веществ в растворе:

$$N = \frac{n}{n + n_{p-ля}},$$

где – N – мольная доля растворённого вещества; n – количество растворённого вещества, моль; $n_{p-ля}$ – количество вещества растворителя, моль.

Сумма мольных долей должна равняться 1:

$$N(X) + N(S) = 1.$$

где $N(X)$ – мольная доля растворенного вещества X ; $N(S)$ – мольная доля растворенного вещества S .

Иногда при решении задач необходимо переходить от одних единиц выражения к другим:

$$C(X) = 10 \cdot \omega(X) \cdot \rho / M(X),$$

$$\omega(X) = C(X) \cdot M(X) / (10 \cdot \rho),$$

где – $\omega(X)$ – массовая доля растворенного вещества, в %; $M(X)$ – молярная масса растворенного вещества; $\rho = m/(1000V)$ – плотность раствора.

6. **Нормальная концентрация растворов (нормальность или молярная концентрация эквивалента)** – число грамм-эквивалентов данного вещества в одном литре раствора.

Грамм-эквивалент вещества – количество граммов вещества, численно равное его эквиваленту.

Эквивалент – это условная единица, равноценная одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Для записи концентрации таких растворов используют сокращения *n* или *N*. Например, раствор, содержащий 0,1 моль-экв/л, называют деци-нормальным и записывают как 0,1*n*.

$$C_H = \frac{z}{V_{p-ра}}$$

где – C_H – нормальная концентрация, моль-экв/л; z – число эквивалентности; $V_{p-ра}$ – объём раствора, л.

Растворимость вещества S – максимальная масса вещества, которая может раствориться в 100 г растворителя:

$$S = (m_{в-ва}/m_{р-ля}) \cdot 100.$$

1.1.4. Классификация аналитических методов

Методические указания

В основе аналитической химии лежит химический анализ – совокупность действий, позволяющих идентифицировать качественный и количественный состав анализируемого объекта.

В соответствии с двусторонним характером решаемых задач аналитическую химию разделяют на две основные части: качественный и количественный анализ. Деление на качественный и количественный анализ в какой-то степени условно и традиционно. Задача качественного анализа – обнаружить, какие именно элементы или их соединения входят в состав анализируемого материала.

Качественный анализ обычно предшествует количественному. Цель последнего – найти количественные соотношения между компонентами, найденными при качественном исследовании.

Для обнаружения какого-либо компонента обычно используют так называемый аналитический сигнал. Аналитический сигнал – это видимые изменения в самом объекте исследования (образование осадка, изменение окраски и т. д.) или изменение параметров измерительных приборов (отклонение стрелки прибора, изменение цифрового отсчета, появление линии в спектре и пр.).

Для получения аналитического сигнала используют химические реакции разных типов (ионообменные, комплексообразования, окислительно-восстановительные), различные процессы (например, осаждение, выделение га-

зов), а также разнообразные химические, физические и биологические свойства самих веществ и продуктов их реакций. Поэтому аналитическая химия располагает различными методами для решения своих задач.

Химические методы (химический анализ) основаны на проведении химической реакции между изучаемым образцом и специально подобранными реактивами (рисунок 1).

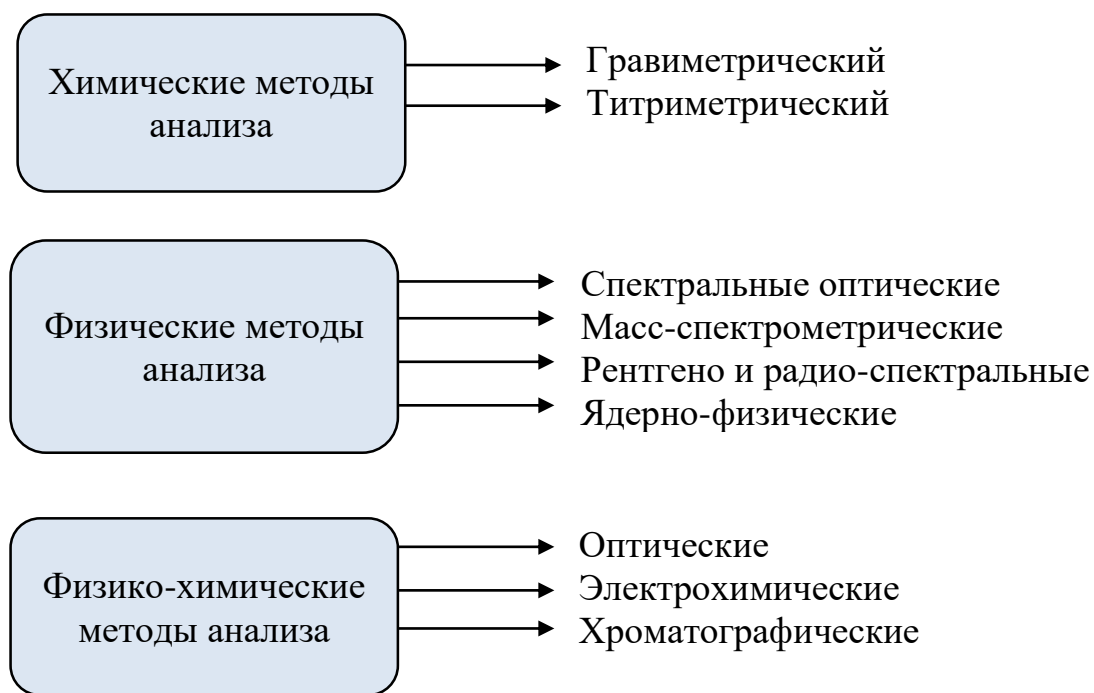


Рисунок 1– Классификация аналитических методов

В химических методах аналитический сигнал, возникающий в результате химической реакции, наблюдают, главным образом, визуально.

Физико-химические методы анализа основаны на количественном изучении зависимости состав – физическое свойство объекта. Аналитическим сигналом служит электрический потенциал, сила тока, сопротивление и др., или любой другой параметр (температура фазовых превращений, твердость, плотность, вязкость, давление насыщенного пара и т. п.), связанный определенной функциональной зависимостью с составом и концентрацией объекта исследования. Физико-химические методы исследования обычно требуют применения высокочувствительной аппаратуры. Достоинствами этих методов являются их объективность, возможность автоматизации и быстрота получения результатов. Примером физико-химического метода анализа является потенциометрическое определение рН раствора с помощью измерительных приборов потенциометров. Этот метод позволяет не только измерять, но и непрерывно следить за изменением рН при протекании в растворах каких-либо процессов. В физических

методах анализа аналитический сигнал, как правило, получают и регистрируют с помощью специальной аппаратуры.

К физическим методам, прежде всего, относятся оптические спектроскопические методы анализа, основанные на способности атомов и молекул испускать, поглощать и рассеивать электромагнитное излучение. Регистрируя испускание, поглощение или рассеяние электромагнитных волн анализируемым образцом, получают совокупность сигналов, характеризующих ее качественный и количественный состав.

Между всеми тремя методами нет резкой границы, поэтому это деление несколько условно. Например, в химических методах пробу подвергают сначала действию какого-либо реагента, т. е. проводят определенную химическую реакцию, и только после этого наблюдают и измеряют физическое свойство. При анализе физическими методами наблюдение и измерение выполняют непосредственно с анализируемым материалом, используя специальную аппаратуру, причем химические реакции, если они проводятся, играют вспомогательную роль. В соответствии с этим в пяти химических методах анализа главное внимание уделяют правильному выполнению химической реакции, в то время как в физико-химических и физических методах основной упор делается на соответствующее аппаратное обеспечение измерения – определение физического свойства.

Химические и физико-химические методы анализа классифицируют в зависимости от массы и объема анализируемых проб. По количеству вещества или смеси веществ (пробы), используемого для анализа, различают макро-, полумикро-, субмикро- и ультрамикроанализ.

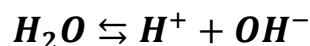
Основные способы выражения концентраций растворов (массовая доля, миллионная доля, миллиардная доля, титр, титр по определяемому веществу, молярная, нормальная, моляльная концентрации).

1.1.5. Равновесие в гомогенных водных растворах, расчет рН различных растворов

Методические указания

Водные растворы могут быть нейтральными, кислыми или щелочными. В кислых растворах содержится избыток ионов H^+ , а в щелочных – избыток ионов OH^- . В нейтральных растворах количество этих ионов всегда одинаково и при этом чрезвычайно мало – по 10^{-7} моль/л каждого иона (о том, как это выяснилось, чуть позже). Низкая концентрация ионов H^+ и OH^- в нейтральном растворе вполне объяснима – ведь эти ионы охотно реагируют друг с другом, поскольку в результате образуется прочное, малодиссоциированное соединение H_2O . Таким образом, в нейтральном растворе присутствуют только те ионы H^+

и OH^- , которые образовались из самой воды естественным путем, в результате ее обратимой диссоциации:



Впрочем, даже для такого слабого электролита, как вода, можно измерить константу диссоциации K_d :

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Эта константа настолько мала, что содержанием свободных ионов в чистой воде, казалось бы, можно спокойно пренебречь! Однако в химии растворов эта величина пригодилась для создания шкалы рН (читается «пэ-аш»), с помощью которой количественно выражают кислотность или щелочность растворов с гораздо более высоким содержанием ионов H^+ или OH^- .

Чтобы разобраться в том, как устроена шкала рН, сначала упростим выражение для константы диссоциации воды. Действительно, величина $[\text{H}_2\text{O}]$ есть не что иное, как молярная концентрация воды, выраженная в моль/л. Но число молей воды в 1 л воды всегда постоянно! Если рассматривать чистую воду как «раствор воды в воде», то нетрудно посчитать число молей H_2O в 1 л воды.

Масса 1 моля воды 18 г (молярная масса воды), а масса 1 литра воды составляет 1000 г (примем, что плотность H_2O при комнатной температуре не сильно отличается от 1 г/см³):

18 г H_2O – 1 моль,

1000 г H_2O (1 л) – x моль.

Отсюда:

$$x = \frac{1000 \text{ г} \cdot 1 \text{ моль}}{18 \text{ г}} = 55,55 \sim 55,6 \text{ моль}$$

Следовательно, в 1 л чистой воды всегда содержится 55,6 моль H_2O , а значение $[\text{H}_2\text{O}] = 55,6$ моль/л является величиной постоянной.

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{55,6} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Теперь мы можем умножить константу диссоциации воды на эту постоянную величину 55,6. Получим:

$$55,6 \cdot K_d = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 55,6 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 100 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$$

Если новую константу $55,6 \cdot K_d$ обозначить как K_w (от английского water – вода), получается выражение, называемое ионным произведением воды:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Концентрация ионов H^+ и OH^- в чистой воде при комнатной температуре всегда одинакова и имеет следующие значения:

$$[\text{H}^+] = 10^{-7},$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

В этом случае получается нужное произведение $[10^{-7}][10^{-7}] = 10^{-14}$.

Константа K_w (как и константа диссоциации K_d) выводится из константы равновесия K_r и обладает всеми ее полезными свойствами. В частности, ионное произведение воды при комнатной температуре всегда сохраняет постоянное значение, причем независимо от изменения концентраций $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$. Например, если добавить в воду кислоту (то есть внести посторонние ионы H^+), то в растворе понизится концентрация ионов $[\text{OH}^-]$, но K_w сохранит значение 10^{-14} . В случае добавления щелочи (т. е. посторонних ионов OH^-) понизится концентрация ионов $[\text{H}^+]$, но значение K_w тоже не изменится.

Для воды и ее растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Эта постоянная величина называется ионным произведением воды K_w или $K_{\text{H}_2\text{O}}$.

Замечательное свойство ионного произведения воды всегда оставаться постоянным лежит в основе шкалы pH. Вместо термина «pH раствора» часто используют термин «водородный показатель». Это название подчеркивает, что кислотность или щелочность растворов можно выразить через концентрацию одних только ионов водорода H^+ .

Расчет pH для растворов сильных протолитов.

Сильные кислоты и сильные основания диссоциируют в водных растворах полностью. Следовательно, для сильных кислот $[\text{H}^+] = C$, откуда $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C$, где C – концентрация сильной кислоты.

Для сильных оснований $[\text{OH}^-] = C_0$, где C_0 – концентрация основания в водном растворе.

Тогда $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_0$, или, учитывая, что $\text{pH} + \text{pOH} = 14$,
 $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg C_0$.

2. Растворы слабых протолитов.

Растворы слабых протолитов диссоциируют по схеме: $\text{HAn} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{An}^-$. Константа равновесия данного процесса выражается формулой:

$$K_{\text{HAn}} = \frac{([\text{H}^+][\text{An}^-])}{[\text{HAn}]}$$

В данном случае равновесные концентрации протона и аниона равны: $[\text{H}^+] = [\text{An}^-]$. Если степень диссоциации протолита мала, то можно обозначить концентрацию диссоциированных молекул кислоты через x . Тогда $[\text{H}^+] = [\text{An}^-] = x$, а концентрация недиссоциированных молекул $[\text{HAn}] = C_{\text{HAn}} - x$, где C_{HAn} — общая концентрация.

Так как концентрация диссоциированных молекул x в растворе слабой кислоты весьма незначительна по сравнению с ее общей концентрацией, то можно считать, что $C - x = C_{\text{и}}$. Подставляя эти обозначения в первоначальное выражение для константы равновесия, получим:

$$K_{HA_n} = \frac{x^2}{C_{HДn}} = \frac{[H^+]^2}{C_{HA_n}},$$

откуда следует, что равновесная концентрация ионов водорода в растворе:

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA_n} \cdot C_{HA_n}};$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg\sqrt{K_{HA_n} \cdot C_{HA_n}} = -\frac{1}{2}\lg K_{HA_n} - \frac{1}{2}\lg C_{HA_n};$$

$$pH = \frac{1}{2}pK_{HA_n} - \frac{1}{2}\lg C_{HA_n}.$$

Формулы расчета для некоторых водных растворов электролитов:

Тип электролита	Концентрация иона, моль/л
Сильная кислота HA	$[H^+] = c(HA)$
Сильная кислота H ₂ A	$[H^+] = 2c(HA)$
Сильное основание B	$[OH^-] = c(B)$
Слабая кислота HA	$[H^+] = \sqrt{K_a c(HA)}$
Слабая кислота H ₂ A	$[H^+] = \sqrt{K_{a1} c(H_2A)}$ (если $K_{a1} \gg K_{a2}$)
Слабое основание B	$[OH^-] = \sqrt{K_b c(B)}$
Гидролизующиеся соли: по катиону или катионокислота ($K_a = K_{гидр}$)	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot c_{соли}}{K_b}}$ или $[H^+] = \sqrt{K_{гидр} \cdot c_{соли}}$
по аниону или анионооснование ($K_b = K_{гидр}$)	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot c_{соли}}{K_a}}$ или $[OH^-] = \sqrt{K_{гидр} \cdot c_{соли}}$
по катиону и аниону	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_a}{K_b}}$
Гидролизующиеся кислые соли: Амфолиты типа H₂PO₄⁻	$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$
Амфолиты типа HPO₄²⁻	$[H^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}}$

Формулы для расчета pH буферных растворов:

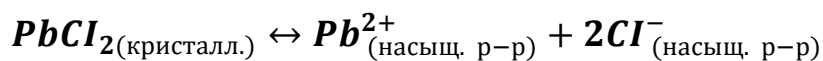
$$pH = pK_a + \lg \frac{C(соли)}{C(кислоты)},$$

$$pH = 14 - pK_b - \lg \frac{C(соли)}{C(основания)},$$

1.1.6. Равновесие в гетерогенных водных растворах, произведение растворимости

Методические указания

В насыщенных водных растворах малорастворимых соединений устанавливается равновесие:



которое описывается константой равновесия, называемой *произведением растворимости* (ПР). Величина ПР равна:

$$ПР = [Pb^{2+}][Cl^{-}]^2$$

Понятие ПР используется только при описании гетерогенных равновесий в насыщенных растворах малорастворимых сильных электролитов и их твердых фаз. Растворимость вещества равна его концентрации в насыщенном растворе. Насыщенный раствор находится в равновесии с кристаллической фазой.

ПР связано с изменением энергии Гиббса процесса уравнением:

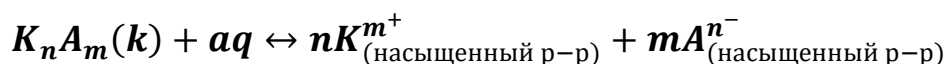
$$\Delta G_{\circ T} = -RT \ln ПР$$

которое используется для расчетов ПР по термодинамическим данным.

Чем меньше величина ПР, тем в меньшей степени осуществляется переход вещества в раствор. Так, $PbCl_2$ более растворим, чем PbI_2 (при $25^{\circ}C$ $ПР(PbCl_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$, $ПР(PbI_2) = 8,2 \times 10^{-9}$), поэтому количественно осаждают ионы Pb^{2+} лучше в виде йодида, а не хлорида свинца.

Из определенной опытным путем растворимости соединения можно рассчитать ПР и, наоборот, зная ПР соединения, можно рассчитать его растворимость в воде.

Рассмотрим растворение малорастворимого электролита K_nA_m . В насыщенном растворе этого электролита имеет место равновесие:



Произведение растворимости K_nA_m запишется в виде:

$$ПР = [K^{m+}]^n [A^{n-}]^m$$

Если обозначить растворимость электролита буквой P , то концентрации катионов и анионов в насыщенном растворе составят:

$$[K^{m+}] = nP; [A^{n-}] = mP$$

В результате для величины ПР получаем:

$$ПР = [nP]^n [mP]^m = n^n m^m P^{n+m}$$

Растворимость симметричных электролитов (содержащих равнозарядные ионы, например, $AgCl$, $BaSO_4$, $AlPO_4$) рассчитывается как корень квадратный из ПР.

Добавление в раствор малорастворимого электролита, например, $AgCl$, веществ, содержащих одноименные ионы, в частности, $BaCl_2$ или $AgNO_3$, приводит к уменьшению растворимости этого электролита.

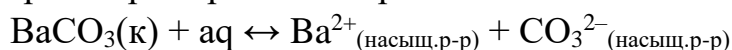
Примеры решения задач на ПР

Задача 1. Рассчитайте произведение растворимости карбоната бария, если известно, что при 298 К в 100 мл его насыщенного раствора содержится $1,38 \times 10^{-3}$ г BaCO_3 .

Решение. $M(\text{BaCO}_3) = 197$ г/моль. Растворимость P карбоната бария равна:

$$P(\text{BaCO}_3) = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

В насыщенном растворе карбоната бария:



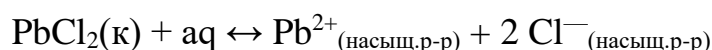
концентрации ионов бария и карбонат-ионов равны. Следовательно, $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 7 \times 10^{-5}$ моль/л

Таким образом, растворимость P карбоната бария равна $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Величина ПР составит:

$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = P \times P = (7 \times 10^{-5})^2 = 4,9 \times 10^{-9}.$$

Задача 2. Вычислите растворимость PbCl_2 в воде (моль/л и г/л), если произведение растворимости при 298 К для этой соли равно $1,6 \cdot 10^{-5}$.

Решение.



Пусть P (моль/л) — растворимость PbCl_2 . Тогда концентрации ионов соли в растворе составят:

$$[\text{Pb}^{2+}] = P; [\text{Cl}^{-}] = 2[\text{Pb}^{2+}] = 2P.$$

$$\text{ПР}(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2 = P(2P)^2 = 1,6 \times 10^{-5}.$$

$$P(\text{PbCl}_2) = 278 \times 1,6 \times 10^{-5} = 4,4 \times 10^{-3} \text{ г/л, где } 278 \text{ — } M(\text{PbCl}_2) \text{ (г/моль)}$$

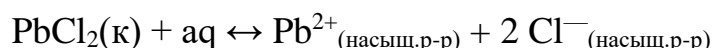
В этой задаче следует обратить внимание на то, что в квадрат возводится удвоенное значение растворимости: $(2P)^2$, т. е. растворимость умножается на стехиометрический коэффициент, и полученная величина возводится в степень, равную стехиометрическому коэффициенту.

Задача 3. Вычислите растворимость (моль/л) PbCl_2 в 0,1 М растворе KCl , если $\text{ПР}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \times 10^{-5}$ при 298 К.

Решение. Суммарная концентрация хлорид-ионов составляет

$$[\text{Cl}^{-}] = (2P + 0,1) \text{ моль/л}$$

Хлорид-ионы образуются при диссоциации PbCl_2 . В его насыщенном растворе:



а также за счет диссоциации неассоциированного электролита KCl в его 0,1 М растворе:



Запишем выражение для $PP(\text{PbCl}_2)$: $PP = P(2P + 0,1)^2$. Слагаемым $2P$ по сравнению со вторым слагаемым $0,1$ можно пренебречь. Следовательно, $PP = P(0,1)^2$. Растворимость PbCl_2 , равная концентрации ионов Pb^{2+} , составляет $P = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

В воде растворимость PbCl_2 равна $1,6 \times 10^{-2}$ моль/л (см. предыдущую задачу), в растворе KCl растворимость PbCl_2 уменьшилась и составила $1,6 \times 10^{-3}$ моль/л.

Задача 4. Смешали 100 мл 0,01 н раствора CuCl_2 и 300 мл 0,1 н раствора Na_2S . Выпадет ли осадок сульфида меди, если $PP(\text{CuS}) = 6,3 \times 10^{-36}$? Примите, что соли в растворе диссоциированы полностью и объем полученного раствора равен 400 мл.

Решение. Осадок выпадет, если $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] > PP(\text{CuS})$, т. е. если произведение концентраций ионов Cu^{2+} и S^{2-} в растворе будет больше PP , то раствор окажется пересыщенным и из него будет выпадать осадок.

Молярные концентрации растворов равны:

$$C_{\text{м}}(\text{CuCl}_2) = 1/2 \times 0,01 = 0,005\text{M}$$

$$C_{\text{м}}(\text{Na}_2\text{S}) = 1/2 \times 0,1 = 0,05\text{M}$$

До смешения растворов: $[\text{Cu}^{2+}] = 0,005 \text{ M}$, $[\text{S}^{2-}] = 0,05 \text{ M}$.

После смешения растворов концентрации ионов изменятся и станут равными:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,005 \times 0,1:0,4 = 0,00125\text{M}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 0,05 \times 0,3:0,4 = 0,0375\text{M}$$

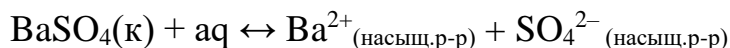
Следовательно, произведение концентраций ионов равно:

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0,00125 \times 0,0375 = 4,7 \times 10^{-5} (\text{моль/л})^2$$

Поскольку $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 4,7 \cdot 10^{-5} \gg 6,3 \cdot 10^{-36}$, то осадок выпадет.

Задача 5. При 298 К произведение растворимости BaSO_4 равно 1×10^{-10} . Определите, в каком объеме воды растворяется 1 г сульфата бария.

Решение.



Примем растворимость BaSO_4 за P моль/л.

Растворимость BaSO_4 равна концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в растворе:

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

$$PP(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = P \cdot P = 1 \times 10^{-10}$$

$$P = \sqrt{PP} = 1 \times 10^{-5} \text{ моль/л или } 233 \times 10^{-5} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ г/л,}$$

где 233 – $M(\text{BaSO}_4)$ (г/моль).

Следовательно, 1 г BaSO_4 растворяются в $1/2,33 \times 10^{-3} = 429,2$ л воды.

1.1.7. Равновесие в окислительно-восстановительных процессах

Методические указания

Для обратимой окислительно-восстановительной полуреакции $Ox + n\bar{e} \rightleftharpoons Red$ зависимость окислительно-восстановительного потенциала E от активностей окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм выражается уравнением Нернста:

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}},$$

где $E_{Ox/Red}^{\circ}$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал. При 25 °С уравнение имеет следующий вид:

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}.$$

Если в окислительно-восстановительной полуреакции участвуют ионы водорода или OH^- , то в уравнение Нернста входят их концентрации в соответствующей степени:

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox} C_{H^+}^n}{C_{Red}},$$

или

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red} C_{OH^-}^n}.$$

Окислительно-восстановительная реакция (ОВР) является сочетанием двух полуреакций. Глубина протекания реакции определяется константой равновесия, которая может быть рассчитана по формуле

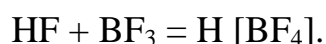
$$\lg K = \frac{n(E_{Ox_1/Red_1}^{\circ} - E_{Ox_2/Red_2}^{\circ})}{0,059}.$$

Здесь n – число электронов, участвующих в реакции окисления – восстановления (наименьшее общее кратное числа электронов, участвующих в реакции).

1.1.8. Комплексные соединения, устойчивость комплексных соединений

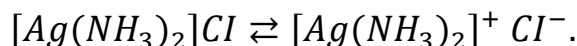
Методические указания

Комплексные соединения образуются при сочетании электронейтральных, насыщенных (с точки зрения классического понятия «валентность») молекул простых и сложных веществ, например:

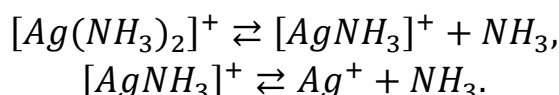


Среди комплексных могут быть различные классы химических соединений: соли, кислоты и основания. Комплексные соединения в своем составе содержат положительно или отрицательно заряженные сложные, так называемые комплексные ионы (комплексы). Различают катионные, анионные и нейтральные комплексы.

При растворении в воде комплексные соединения обычно распадаются так, что внутренняя сфера ведет себя как единое целое:



Наряду с этим процессом, хоть и в незначительной мере, ступенчато происходит диссоциация комплексного иона:



Реакциям диссоциации отвечают частные константы нестойкости (диссоциации):

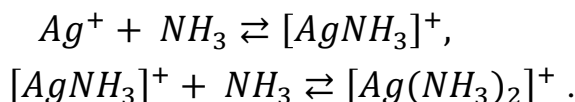
$$K_{1 \text{ нест}} = \frac{[[AgNH_3]^+] [NH_3]}{[[Ag(NH_3)_2]^+]},$$

$$K_{1 \text{ нест}} = \frac{[Ag^+] [NH_3]}{[[AgNH_3]^+]}$$

Произведение частных констант нестойкости дает общую константу нестойкости:

$$K_{\text{нест}} = K_{1 \text{ нест}} \cdot K_{2 \text{ нест}}.$$

Аналогично протекают и реакции комплексообразования:



Состояние равновесия для каждой степени реакции комплексообразования можно охарактеризовать ступенчатой константой образования комплекса:

$$K_1 = \frac{[[AgNH_3]^+]}{[Ag^+][NH_3]},$$

$$K_{1 \text{ нест}} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[[AgNH_3]^+] [NH_3]}.$$

Общая константа образования определяется как произведение ступенчатых констант:

$$K = K_1 \cdot K_2,$$

которая связана с изменением энергии Гиббса выражением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

Вопросы для самопроверки

1. Какие соединения называются комплексными?

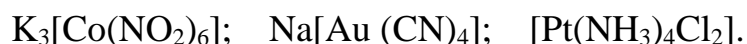
2. Какие элементы проявляют способность выступать в роли ионов-комплексообразователей?

3. Что такое лиганды?

4. Что такое координационное число?

5. Какие виды изомерии встречаются при образовании комплексных ионов?

6. Определите степень окисления комплексообразователя и заряд комплексного иона в соединениях:



1.2. Качественный анализ. Понятие дробного и систематического анализа

Методические указания

Задачей качественного анализа является: определение качественного состава анализируемой пробы (т. е. из каких катионов и анионов состоит анализируемое вещество).

Анализируемое вещество может находиться как в твердом, жидком и газообразном состояниях, то качественные аналитические реакции выполняют «сухим» и «мокрым» способом.

Анализ «сухим» способом осуществляется:

а) проба на окрашивание пламени (Na – окрашивает пламя в ярко-желтый цвет, K – в фиолетовый, Ca – в кирпично-красный, Ba – в желто-зеленый, Cu – ярко-зеленый, As – в бледно-голубой и т. д).

б) получение цветных стекол (в ушке платиновой проволоки сплавляют исследуемое вещество с тетраборатом натрия и по окраске перла указывают на присутствие того или иного металла).

в) рассмотрение металлических «корольков» (с помощью паяльной лампы прокалывают на древесном угле анализируемое вещество). Анализ сухим способом используется главным образом в полевых условиях. В лабораторных условиях наибольшее применение получили реакции, происходящие в растворах («мокрый» способ).

Аналитическими реакциями являются только те, которые сопровождаются каким-нибудь внешним эффектом, позволяющим установить, что химический процесс связан с выпадением или растворением осадка, изменением окраски анализируемого раствора, выделением газообразного вещества.

Требования к аналитическим реакциям:

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

б) температура. Её выбирают таким образом, чтобы получить нужный аналитический эффект. Например, некоторые осадки получают только при комнатной температуре или на холоде, так как их растворимость резко увеличивается с ростом температуры;

в) концентрация.

Различают 2 типа реакций:

1. Малочувствительные – это реакции, в которых образующиеся соединения заметно растворяются в воде.

2. Высокочувствительные – это реакции, в которых образующееся соединение малорастворимо и выпадает в осадок при очень небольших концентрациях обнаруживаемого иона.

Чувствительность реакций характеризуют количественно при помощи двух величин:

а) обнаруживаемый минимум – это наименьшее количество иона, которое удастся обнаружить с помощью реакции.

б) минимальная концентрация показывает, при каком разбавлении раствора реакция еще дает положительный результат.

Чувствительность зависит от:

1) условий выполнения реакции.

2) концентрации реактивов.

3) продолжительности их действия.

4) внешнего эффекта.

5) температуры.

б) присутствия посторонних веществ и т. д.

Реакции бывают:

а) специфические – это такие реакции, которые позволяют обнаружить ион в присутствии других ионов;

б) селективные (избирательные) – это реакции, которые дают внешне сходный эффект с несколькими ионами.

Системный и дробный ход анализа.

В исследуемом растворе может присутствовать не один катион или анион, а несколько. Причем ионы дают сходные реакции и мешают открытию друг друга.

Отсюда следует, что нельзя проводить реакции на отдельные ионы в произвольно выбранной последовательности. Их нужно комбинировать таким образом, чтобы к тому времени, когда мы приступаем к «открытию» какого-либо иона, все ионы, мешающие опыту, были удалены. Последовательность реакции, удовлетворяющих этому требованию, называется систематическим ходом анализа.

Систематический анализ – это система последовательных операций по:

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

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

Однако применение систематического хода анализа во многих случаях связано с длительными и кропотливыми операциями осаждения, промывания осадков, фильтрования, повторного растворения и т. д., занимающими много времени. Поэтому в настоящее время больше внимания уделяется дробным реакциям, т. е. таким реакциям, при помощи которых можно обнаружить интересующий нас ион в присутствии других ионов. Однако таких реакций пока еще очень мало. Поэтому дробное открытие ионов производится в два приема. Сначала путем подходящих реакций выделяют определяемый ион или же маскируют ионы, мешающие его открытию, а затем с помощью специфической реакции убеждаются в присутствии определяемого иона.

Системы качественного анализа катионов.

Некоторые реактивы позволяют выделить ионы из сложной смеси не по одному, а небольшими группами. Такие реактивы получили название групповых реактивов. Так, действуя на анализируемый раствор соляной кислотой, можно осадить ионы Ag^+ , Pb^{+2} , Hg^{+2} , и, таким образом, отделить их от остальных катионов.

Иногда действие группового реагента состоит не в осаждении, а, наоборот, в растворении каких-нибудь составных частей осадка. При этом некоторые катионы переходят в раствор.

Удобство применения группового реагента заключается в том, что они позволяют сложную аналитическую реакцию разделить на несколько более простых. Кроме того, если групповой реагент не дает осадка с исследуемым раствором, то это указывает на отсутствие целой группы катионов.

В качественном анализе существуют несколько типов классификации катионов:

1. Сульфидная система анализа. В основе этой классической системы анализа лежит растворимость сульфидов, хлоридов, карбонатов.
2. Кислотно-щелочная система анализа. На основании их отношения к соляной и серной кислотам, к растворам едких щелочей и аммиака все катионы делят на шесть аналитических групп.
3. Аммиачно-фосфорная система анализа.

В таблице 2 представлены катионы в соответствии с сероводородной, классификацией.

Таблица 2 – Сероводородная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Нет
II	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере, pH=9,2
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, pH=7-9
IV	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+}	Раствор H_2S , pH= 0,5 (HCl)
V	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	Раствор HCl

1.2.1. Качественный анализ. Анализ смеси катионов 1-й группы

Методические указания

К катионам I группы относят ионы щелочных металлов (K^+ , Na^+ , Li^+) и NH_4^+ . Атомы щелочных металлов имеют законченные двух или восьмиэлектронные оболочки, подобные оболочкам инертных (благородных) газов. На внешнем электронном уровне находится один электрон, поэтому в сложных (гетероатомных) соединениях они проявляют только одну степень окисления +1. Электронные оболочки типа инертного газа не позволяют образовывать ковалентных связей, поэтому ионы щелочных металлов не образуют комплексных соединений (позднее вы узнаете, что это не совсем так). Для них характерны соединения с ионной связью (вспомните, NaCl , KNO_3) хорошо растворимые в воде, поэтому I группа не имеет группового реагента. В водных растворах ионы щелочных металлов бесцветны, поскольку они не поглощают кванты света в видимой области спектра. Другое дело атомы щелочных металлов, образующиеся из ионов при нагревании в пламени горелки. Для перехода из основного в возбужденное состояние (переход электрона на более высокий энергетический уровень) атомам щелочных металлов необходима сравнительно небольшая энергия. Примерно через 8–10 с происходит переход в основное состояние (электрон возвращается на нижний энергетический уровень). За счет выделения избыточной энергии в видимой области спектра пламя становится карминово-красным (Li^+), желтым (Na^+) или фиолетово-розовым (K^+). Ход анализа смеси катионов первой группы рассмотрен в МУ по лабораторным работам.

1.2.2. Качественный анализ. Анализ смеси катионов 2-й группы

Методические указания

Во II группу входят катионы металлов II группы периодической системы элементов (Ba^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+}). Атомы щелочноземельных элементов имеют законченные восьмиэлектронные оболочки типа инертного газа и по два электрона на внешнем уровне, поэтому для них характерна только одна степень окисления (+2). Как и катионы I группы, катионы II группы не способны образовывать донорно-акцепторные связи. Водные растворы солей катионов II группы бесцветны, поскольку невозможны электронные переходы на более высокие энергетические уровни при поглощении квантов света в видимой части спектра. В атомах элементов II группы, полученных при высокой температуре (в пламени горелки), переход электронов на более высокий энергетический уровень возможен. При возвращении электронов на основной уровень испускается квант света и пламя окрашивается. В присутствии легколетучих соединений Ba окраска пламени зеленая, в присутствии Ca – кирпично-красная, Sr – красно-малиновая. Катионы II группы, как и катионы I группы, образуют соединения с ионной связью, но в отличие от катионов I группы с двух- и трехзарядными анионами (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}) они образуют малорастворимые в воде сульфаты, карбонаты, оксалаты, фосфаты. Это позволяет разделить катионы I и II групп. Ход анализа смеси катионов первой и второй групп рассмотрен в МУ по лабораторным работам.

1.2.3. Качественный анализ. Анализ смеси катионов 3-й группы

Методические указания

В III группу входят катионы металлов нескольких групп периодической системы – II (Zn^{2+}), III (Al^{3+}), VI (Cr^{3+}), VII (Mn^{2+}) и VIII (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}). Атомы Zn и Al имеют законченные соответственно 18 и 8 электронные уровни и поэтому для них характерна только одна степень окисления: +2 для Zn и +3 для Al. Атомы остальных металлов благодаря наличию недостроенных восемнадцатиэлектронных уровней могут иметь по несколько степеней окисления и образовывать ионы разного заряда, поэтому для них характерны окислительно-восстановительные реакции.

Недостроенные восемнадцатиэлектронные уровни позволяют образовывать в гетероатомных соединениях донорно-акцепторные связи, поэтому для катионов III группы характерны не только реакции окисления-восстановления, но и реакции с образованием комплексов. В водных растворах катионы III группы существуют в виде аквакомплексов, $M(H_2O)_m n+$. Многие из них окрашены: аквакомплекс Cr^{3+} – сине-зеленый, Mn^{2+} – бледно-розовый, Fe^{3+} – жел-

тый, Ni^{2+} – зеленый, Co^{2+} – розовый. Аквакомплексы Al^{3+} и Zn^{2+} бесцветные. Катионы III группы образуют малорастворимые в воде карбонаты, гидроксиды и сульфиды. Для сероводородной схемы разделения катионов на аналитические группы из них наиболее важны сульфиды. Их осаждают либо с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, либо газообразным H_2S в слабо щелочной среде. Сульфиды почти всех катионов III группы окрашены: FeS , Fe_2S_3 , CoS и NiS – черные, MnS – телесного цвета и только ZnS – белый. Внимательный читатель должен обратить внимание на отсутствие сведений об окраске сульфидов Al^{3+} и Cr^{3+} . Дело в том, что Al_2S_3 и Cr_2S_3 существуют только в безводной среде. В водных растворах они гидролизуются и в виде гидроксидов $[\text{Al}(\text{OH})_3]^*$ – белый, $[\text{Cr}(\text{OH})_3]^*$ – серо-зеленый] выпадают в осадок вместе с сульфидами остальных катионов

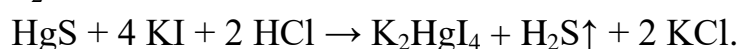
1.2.4. Качественный анализ. Анализ смеси катионов 4-й группы

Методические указания

В IV группу сероводородной схемы входят катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} и кислородсодержащие анионы, образованные As и Sb в степенях окисления +5, AsO_4^{3-} и SbO_4^{3-} . Ионы этих элементов имеют либо законченные восемнадцатиэлектронные внешние слои (Cd^{2+} , Hg^{2+} , ионы Sb и As в степенях окисления +5), либо электронную структуру 18+2 (Bi^{3+} , Sn^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+}). Исключением является Cu^{2+} с незаконченным 18-электронным внешним слоем. Такие катионы легко поляризуются, поэтому образуют очень малорастворимые сульфиды, выпадающие в осадок даже в сильно кислой среде ($\text{pH} \sim 0,5$), то есть при очень низкой концентрации S^{2-} . Сульфиды катионов IV группы, за исключением самого растворимого из них CdS , не растворяются в кислотах-неокислителях, поскольку связывания S^{2-} в слабую кислоту H_2S недостаточно для смещения равновесия осадок \leftrightarrow раствор. В HNO_3 растворяются все сульфиды, кроме самого малорастворимого HgS , потому что в этом случае для смещения равновесия осадок \leftrightarrow раствор недостаточно и окисления S^{2-} . Для смещения равновесия необходимо уже не только окислить S^{2-} (до S или SO_4^{2-}), но и связать в устойчивый комплекс ион Hg^{2+} . Сделать это можно с помощью смеси HNO_3 и HCl , поэтому в ней HgS легко растворяется:



Если ион Hg^{2+} связать в еще более прочный иодидный комплекс HgI_4^{2-} , то необходимости окислять S^{2-} нет, и для растворения HgS достаточно связать его в H_2S :



Элементы As, Sb и Sn в заметной степени проявляют свойства неметаллов, поэтому их сульфиды обладают кислотными свойствами и растворяются в Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, потому что образуют растворимые в воде тиосоли,

например, $\text{SnS}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{SnS}_3$ (вспомните, что тиокислоты – аналоги оксикислот, например, H_2SnS_3 и H_2SnO_3). Большинство катионов IV группы образует комплексы с NH_3 , I^- , Cl^- и некоторыми другими лигандами, что, как увидим дальше, можно использовать для их обнаружения, маскирования и разделения.

1.2.5. Качественный анализ. Анализ смеси катионов 5-й группы

Методические указания

К V группе сероводородной схемы относят катионы Ag^+ (имеет законченный 18 электронный слой), Pb^{2+} (18 + 2) и Hg_2^{2+} . Для них характерны реакции образования комплексных и малорастворимых соединений. В отличие от катионов всех других групп, катионы V группы образуют малорастворимые в воде хлориды, что позволяет легко отделить их от остальных катионов. Из хлоридов катионов V группы наиболее растворимым является PbCl_2 (практически полностью растворяется в воде при нагревании) и этим, как будет видно дальше, можно воспользоваться для выделения Pb^{2+} из осадка хлоридов катионов V группы.

1.2.6. Качественный анализ. Анализ смеси анионов 1-3-й аналитических групп

Методические указания

При аналитической классификации анионов по группам, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра, анионы делят по данной классификации на три группы.

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристики групп
1	Cl^- , Br^- , I^-	AgNO_3 в присутствии HNO_3	Соли серебра практически не растворимы в воде и разбавленной азотной кислоте
2	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}	BaCl_2 в нейтральной или слабо щелочном растворе	Соли бария практически не растворимы в воде
3	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

Примечание: В учебных лабораториях работа с соединениями из мышьяка не проводится

К I группе относят анионы, образующие малорастворимые в воде (в нейтральной или слабощелочной среде) соли с катионами Ba^{2+} . Групповым реагентом является раствор BaCl_2 . К данной группе относят анионы: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} .

II группа включает анионы, образующие с катионами серебра Ag^+ малорастворимые соли. Эти соли не растворяются в разбавленных водных

растворах HNO_3 . Групповой реагент на катионы данной группы – раствор AgNO_3 (при pH 7). Анионы: Cl^- , Br^- , I^- .

К III аналитической группе относят анионы, не образующие малорастворимых в воде солей бария и серебра. Это анионы: NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- . Групповой реагент на данную группу отсутствует

1.3. Количественный анализ

1.3.1. Основные понятия и определения. Аналитические характеристики. Измерение и оценка результатов анализа

Аналитические характеристики. Правильность. Воспроизводимость. Чувствительность. Предел обнаружения. Нижняя граница определяемых содержаний. Селективность. Понятие сходимости и воспроизводимости результатов. Измерение и оценка результатов. Обработка погрешностей. Среднее значение. Выборочное стандартное отклонение, ее характеристика. Относительное стандартное отклонение. Доверительный интервал. Законы сложения погрешностей. Понятие значащих цифр. Действия с приближенными величинами. Примеры.

Проведение химического анализа сопряжено с выполнением большого числа различных измерений. Каждое измерение требует многократной проверки. В итоге, инженер-химик, исследователь оперирует большим набором различных экспериментальных данных. Количественно ограничивать необходимое число повторов тех или иных измерений и правильно оценивать корректность полученных результатов позволяет наука, называемая метрологией, что в переводе с греческого означает учение о измерениях. Метрология химического анализа – это учение о математической обработке результатов химического анализа.

Содержание компонента. Это одна из основных метрологических характеристик, которую необходимо учитывать при выборе метода и методики анализа. При этом нужно принимать во внимание не только содержание компонента в образце, его концентрацию в анализируемом растворе, но и в целом доступное для анализа количество вещества.

Чувствительность. Чувствительность метода и методики анализа определяются минимальным количеством вещества (содержания), которое можно обнаружить или определить данным методом по данной методике. Различают абсолютную и относительную чувствительность. Характеристиками чувствительности метода или методики являются предел обнаружения и нижняя граница определяемых содержаний.

Предел обнаружения – это наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью. Понятие предела обнаружения относится к области

качественного анализа, и определяет минимальное количество (m_{\min} или C_{\min}) компонента, которое может быть обнаружено с достаточно высокой ($P=0,95$ или $P=0,99$) заданной вероятностью. Предел обнаружения может быть задан также минимальным аналитическим сигналом, который можно уверенно отличить от сигнала контрольного опыта (фона). В количественном химическом анализе обычно приводят диапазон определяемых содержаний, то есть область значений определяемых содержаний, предусмотренную данной методикой и ограниченную нижней и верхней границами определяемых содержаний.

Относительная чувствительность соответствует понятию предельного разбавления и характеризуется наименьшей определяемой концентрацией анализируемого вещества или минимальным его содержанием в определенном объеме.

Избирательность. Избирательность (селективность) характеризует возможность в данных условиях обнаружить или определить анализируемый компонент в присутствии других компонентов, входящих в состав образца. Если метод или методика позволяют обнаружить или определить только один компонент в пробе, то их называют **специфичными**. В противном случае, когда данным методом или по данной методике могут быть обнаружены или определены многие компоненты – их называют **универсальными**. Понятия избирательности и универсальности могут быть применены не только к методу и к методике, но и к химической реакции, положенной в основу данного химического анализа. Изменив условия проведения анализа (рН среды, концентрации реагентов, растворитель и т. д.), можно повысить избирательность методики или химической реакции. Для устранения влияния мешающих компонентов их маскируют, переводя в нереакционноспособную форму, или отделяют от основного компонента.

Точность анализа. Это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость. Говоря о высокой точности анализа, предполагают, что результаты анализа правильные и разброс данных анализа незначительный. Точность анализа характеризуется относительной погрешностью (ошибкой) определения, выраженной в процентах.

Правильность – это близость результатов анализа (x) к значению, принятому за истинное. Правильность характеризует величину систематической погрешности. Воспроизводимость характеризует близость по абсолютному значению двух или более измерений, полученных в одинаковых условиях.

Воспроизводимость определяет величину случайной погрешности.

Погрешности химического анализа

Существует несколько классификаций погрешностей химического анализа. Классифицируя их по способу вычислений, выделяют абсолютную и относительную погрешности.

Абсолютная погрешность есть разность среднего измерения величины X и его истинного значения ($X - X_{\text{ист.}}$), она имеет знак, то есть может быть как положительной, так и отрицательной.

Относительная погрешность определяется как отношение взятой по модулю абсолютной погрешности к истинной величине $X_{\text{ист.}}$, или величине, принятой за истинную. В качестве последней часто используют среднее значение величины X . Относительную погрешность выражают в долях или в процентах.

$$D = \frac{|\bar{X} - X_{\text{ист.}}|}{\mu} \text{ или } D, \% = \frac{|\bar{X} - X_{\text{ист.}}|}{\mu} \cdot 100$$

Абсолютная и относительная погрешности характеризуют правильность химического анализа.

Правильность – это близость результатов химического анализа (X_i или $X_{\text{сред.}}$) к значению, принятому за истинное. По характеру причин, вызывающих погрешности, их подразделяют на случайные и систематические и промахи.

Систематические погрешности – это погрешности, вызванные определенными причинами, одинаковым образом повторяющиеся от опыта к опыту. Систематические погрешности определяют **правильность химического анализа**. Они имеют знак «плюс» или «минус». Их можно выявить, устранить или учесть при математической обработке результатов анализа.

Ниже приведены некоторые виды систематических погрешностей:

– **инструментальные погрешности** – обусловлены возможностями применяемых приборов.

Например, погрешность взвешивания на аналитических весах 2 кл. точности может составлять $\pm 0,2$ мг. Это приводит к относительной погрешности определения при навеске пробы 1 г, равной 0,02 %.

Инструментальная погрешность составляет лишь небольшую долю общей погрешности результата химического анализа;

– **методические погрешности** – обусловлены особенностями проводимых работ при реализации данной методики. Например, так как нет абсолютно нерастворимых веществ, перекристаллизация или осаждение всегда сопровождаются потерей анализируемого вещества. Эти потери трудно поддаются учету и всегда вносят свой вклад в общую погрешность определения;

– **реактивные погрешности** – обусловлены чистотой применяемых реактивов, загрязнением воздуха рабочих помещений и т. п.;

– **индивидуальные погрешности** – обусловлены физиологическими и психологическими особенностями специалиста, выполняющего анализ (зрением, предвзятостью при регистрации результата и т. д.).

Абсолютные систематические погрешности делят на постоянные (аддитивные), не зависящие от содержания определяемого компонента и пропорциональные (мультипликативные). Величина последних изменяется при изменении содержания. Примерами аддитивных погрешностей являются капельные и индикаторные, а мультипликативных – вклад мешающих примесей. С увеличением массы анализируемой пробы при наличии постоянной систематической погрешности величина относительной ошибки уменьшается, а при наличии пропорциональной линейно изменяющейся погрешности абсолютная ошибка остается постоянной. Выявляют наличие систематических погрешностей (проводят проверку правильности анализа) несколькими способами. Например, варьируя величину пробы, удваивая ее, или изменяя в кратное число раз. По изменению найденного содержания компонента, выявляют постоянную систематическую погрешность. Широкое применение нашел метод «введено-найдено». Суть его заключается в добавлении к анализируемой пробе или в матрицу, не содержащую анализируемого компонента, определяемого вещества. Определяемый компонент должен быть введен в пробу в той же форме, а проба проведена через все стадии анализа. Если на последней стадии анализа определяемый компонент определяется с достаточно высокой точностью, то результат анализа считается правильным. Выявить наличие систематических погрешностей можно, сравнив результаты анализа, с результатами, полученными независимым методом. Общепринятым приемом оценки правильности служит анализ стандартного образца. После выявления систематических погрешностей, они должны быть оценены и устранены.

Случайные погрешности – это погрешности неопределенные по величине и по знаку. Происхождение их неизвестно. Учесть случайные погрешности нельзя, однако их вклад можно уменьшить, увеличивая число параллельных определений, при которых положительные и отрицательные случайные погрешности компенсируют друг друга.

Оценивают случайные погрешности воспроизводимостью результатов.

Воспроизводимость показывает близость по абсолютному значению двух и более измерений, полученных в одинаковых условиях. Еще ее называют сходимостью. Характеризуют воспроизводимость дисперсией (V), стандартным отклонением (s) или относительным стандартным отклонением (s_r). Эти параметры показывают разброс единичных результатов анализа относительно их средней величины. Их вычисляют по формулам:

$$V = \frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}, s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, s_r = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n - 1)}}$$

Обычно при обработке данных определяют интервал, в котором при заданной вероятности и отсутствии систематических погрешностей находится истинное значение определяемой величины. Интервал называют доверительным и рассчитывают по формуле:

$$\varepsilon = \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}},$$

где ε – доверительный интервал; t_p, n – коэффициент Стьюдента при заданных вероятности (P) и числе степеней свободы $f = n - 1$; n – количество единичных результатов.

Промахи – грубые, обычно легко обнаруживаемые погрешности, сильно искажающие результаты анализа, вызванные, как правило, невнимательностью или некомпетентностью аналитика.

Значащие цифры и правила округления.

При выполнении исследовательской работы, в том числе и аналитического толка всегда приходится иметь дело с большим количеством цифровых данных. Для того чтобы эти данные, после проведенных с ними математических действий сохранили физический смысл, а не превратились в бессмысленный набор цифр, необходимо освоить правила работы с ними. Следует помнить, что все численные данные, полученные в результате эксперимента или расчетов, принято выражать только значащими цифрами.

Значащими являются все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных. Отсюда следует, что все исходные или промежуточные данные следует округлять до первой недостоверной цифры. Достоверность экспериментальных данных оценивают, исходя из возможностей данного метода или методики. Статистическими критериями достоверности являются, например, стандартное отклонение или доверительный интервал. Если такие данные отсутствуют, то недостоверность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре. К абсолютно достоверным числам относят число опытов, количество проанализированных проб, число электронов, принявших участие в реакции и т. п.

Для корректного представления данных, необходимо запомнить следующие правила:

– если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, округление проводят в сторону ближайшего четного числа. Например, число 25,365 следует округлить до 25,36, если цифра 6 недостоверна, а число 25,375 – до 25,38, если недостоверной является цифра 7. Правильным в этом случае будет и округ-

ление в сторону ближайшего большего числа, например, 25,645 при недостоверности цифры 4 можно округлить до 25,65. Следует округлять конечный результат всех арифметических действий;

– нуль в числах может быть значим и незначим. Нули, стоящие в начале числа всегда незначимы. Они только указывают место запятой в десятичной дроби. Например, в представленном результате 0,0004568 значащими являются цифры 4568, из них 456 являются достоверно установленными, а 8 недостоверной. Это результат следует представить в виде $4,568 \cdot 10^4$. Нули, стоящие между цифрами, всегда являются значащими. Например, в результате 50,07 значащими являются все четыре цифры, из них первые три установлены достоверно, а 7 является недостоверной. Нули, стоящие в конце числа могут быть как значащими, так и незначащими. Нули, стоящие после запятой, в правильно представленном результате всегда являются значащими. Например, в результате 40,00 значащими являются все четыре числа, последний ноль при этом является недостоверно установленным. Нули в конце целого числа могут быть значащими, а могут просто указывать порядок величины. Например, в приведенном результате 5000, значащими могут оказаться одна цифра 5, первые две цифры 5 и 0, первые три цифры 5, 0 и 0, а также все четыре цифры 5, 0, 0 и 0. Чтобы избежать неопределенности, в этом случае число следует представить в нормальном виде, то есть, например, при значимости первых двух цифр 5 и первого из нулей, результат необходимо записать как $5,0 \cdot 10^3$. Если же в этом результате значащими являются первые три цифры, то есть 5 и два первых нуля, то его следует представить в виде $5,00 \cdot 10^3$.

Округления, после выполнения арифметических действий, также подчиняются строгим правилам. Ниже рассмотрим некоторые из них.

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим количеством десятичных знаков. Например, сумму $3,345 + 55,2 + 4 = 62,545$ следует округлить до 62, так как наименьшее количество десятичных знаков содержит число 4, оно является наименее достоверно определенным, число 4 в данном примере и определяет достоверность результата. В примере $0,345 + 2,42 + 32,1234 = 34,8884$ результат следует округлить до 34,89, так как наименее достоверным из слагаемых является число 2,42. Это число и определит достоверность суммы. Аналогично проводится округление и при вычитании. При сложении и вычитании чисел, содержащих степени, их предварительно преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. Например, в ряду чисел $3,04 \cdot 10^{-2}$, $24,5 \cdot 10^{-4}$ и $7 \cdot 10^{-5}$ наибольший показатель степени имеет число $3,04 \cdot 10^{-2}$. При их сложении, у второго и третьего числа показатель степени надо привести к 10^{-2} , предварительно представив их в виде $0,245 \cdot 10^{-2}$ и $0,007 \cdot 10^{-2}$. Применяя правила значимости суммы, получим $3,04 \cdot 10^{-2} + 0,245 \cdot 10^{-2} + 0,007 \cdot 10^{-2} = 3,292 \cdot 10^{-2} \approx 3,29 \cdot 10^{-2}$.

Умножение и деление. Значимость произведения или частного определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр.

Например, произведение $4,345 \cdot 25,5 \cdot 0,78 = 86,42205$ следует округлить до 86, так как наименьшее количество значащих цифр содержит число 0,78. Более строгий подход основан на оценке относительных недостоверностей сомножителей. Относительная недостоверность равна отношению абсолютной недостоверности числа к самому числу. Например, частное $75:43,56 = 1,72176\dots$. Для того, чтобы правильно округлить результат оценим относительные недостоверности чисел. Абсолютная недостоверность числа 75 равна 1, вычислим его относительную недостоверность, она будет равна $1:75 = 0,01$. Относительная недостоверность числа 43, 56 будет равна $0,01:43,56 = 0,0002$. Следовательно, относительная недостоверность частного будет равна $0,01 + 0,0002 = 0,0102 \approx 0,01$. Результат показывает, что вторая цифра после запятой в частном является недостоверной, следовательно, округление необходимо провести до сотых. Результатом частного будет число 1,72.

Возведение в степень. При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число раз, равное показателю степени.

Извлечение корня. При извлечении корня учитывают недостоверность подкоренного числа. Так, при извлечении корня квадратного, относительная недостоверность результата вдвое меньше относительной недостоверности подкоренного числа. Это приводит к тому, что в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например, результат извлечения квадратного корня $1,00 = 1,000$, так как относительная недостоверность числа 1,00 равна 0,01, а относительная недостоверность результата извлечения корня квадратного по правилу равна $0,01:2 = 0,005$. Следовательно, результат извлечения корня квадратного содержит недостоверность в третьем знаке после запятой и должен быть представлен как 1,000. Логарифмирование. При логарифмировании число значащих цифр в мантиссе равно количеству цифр, которое содержал нестепенной член числа. Например, $\lg 0,100 = -1,000$; $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$.

Критерий соответствия результатов измерений единой совокупности.

Q-тест

Грубые ошибочные результаты измерений выявляют тестированием. Одним из тестов, предназначенных для этих целей, является Q-тест. При проведении Q-теста доверительную вероятность можно принять равной 90 %. Это означает, что после тестирования будут исключены все сомнительные значения, вероятность присутствия в которых случайных отклонений превышает 10 %.

При проведении Q-теста все результаты определения располагают по порядку от наименьшего до наибольшего: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$.

Для первого и последнего результатов по формулам рассчитывают Q-коэффициенты:

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad \text{и} \quad Q_2 = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

Полученные значения (Q_1, Q_n) сравнивают с табличным значением Q . Если для тестируемого результата полученное значение Q превышает табличное, то данный результат признают грубо ошибочным и исключают из тестируемой совокупности результатов.

Если результат x_1 или x_n будет исключен, то число оставшихся результатов уменьшится и Q -тест повторяют для $n-1$ значений. Так продолжают до тех пор, пока не будут исключены все результаты, полученные с недопустимо большими погрешностями. Табличные значения Q приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения Q -теста в зависимости от общего числа выполненных определений (n) и от принятой доверительной вероятности (P)

$P, \%$	Общее число измерений, n							
	3	4	5	6	7	8	9	10
90	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
95	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,54	0,51	0,48
99	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

Оставшиеся результаты обрабатывают статистически. При проведении простейшей статистической обработки результатов рассчитывают стандартное отклонение (S), относительное стандартное отклонение (S_r) и доверительный интервал ($|x_i - \bar{x}|$) для заданной доверительной вероятности (P). Результаты расчета представляют в таблице (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты статистической обработки ($P=0,95, f=n-1=7-1=6, t_{0,95;6} = 2,45$)

x_i	$d = x_i - \bar{x} $	d^2	$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$	$\varepsilon = \frac{t_\alpha S}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} \pm \varepsilon$	$S_r = \frac{S}{\bar{x}}, \%$
2,15	0,00	0,0000				
2,10	0,05	0,0025				
2,10	0,05	0,0025				
2,15	0,00	0,0000				
2,20	0,05	0,0025				
2,20	0,05	0,0025				
2,15	0,00	0,0000				
$\bar{x} = 2,15$		$\sum d^2 = 0,0$	0,04	0,04	$2,15 \pm 0,04$	1,9 %

Таблица 5 – Значения коэффициентов Стьюдента для расчета доверительных интервалов

Число измерений, n	Степени свободы, $f=n-1$	Коэффициенты Стьюдента при значениях доверительной вероятности, %				
		80	90	95	99	99,9
2	1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
3	2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
4	3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
5	4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
6	5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
7	6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
8	7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,40
9	8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
10	9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78

1.3.2. Методы количественного анализа. Титриметрический анализ

Титриметрический анализ – это метод количественного химического анализа, основанный на измерении объема раствора реактива с точно известной концентрацией, расходуемого для реакции с определяемым веществом.

Титриметрический анализ относят к группе объемных методов анализа. Иногда титриметрические методы, не совсем точно, отождествляют с объемными методами. К последним относят также многие виды газового анализа, когда измеряют объем какого-либо поглотившегося или выделившегося газа. Некоторые методы объемного анализа основаны на измерении объемов осадков (ультрамикрохимический анализ, когда взвешивание осадка затруднено или невозможно).

Сравнивая титриметрический анализ с другим химическим методом анализа – гравиметрическим, необходимо отметить следующее:

- достоинство титриметрического метода – быстрота; вместо длительных и кропотливых операций: осаждение, фильтрование, промывание осадка – проводят только одну – титрование, которая при некотором навыке аналитика занимает несколько минут;

- недостаток титриметрического анализа – меньшая точность определения, так как взвешивание на аналитических весах точнее измерения объемов с помощью мерной посуды.

Название метода происходит от слова титр. Титр раствора (от франц. titre – качество, характеристика) – это концентрация раствора, выраженная либо количеством растворенного вещества в граммах, содержащихся в 1 мл раствора, либо количеством вещества, реагирующего с 1 мл данного раствора. Соответственно различают титр по растворенному веществу (например, титр раствора соляной кислоты T_{HCl}) и титр раствора по определяемому веществу (например, титр раствора соляной кислоты по гидроксиду натрия $T_{\text{HCl/NaOH}}$). Титр рассчитывают по формуле:

$$T = \frac{g}{V},$$

где T – титр раствора, г/мл; g – масса навески, г; V – объем мерной колбы, мл.

Растворы с известным титром (известной концентрацией) называют титрованными.

Титриметрическое определение вещества проводится титрованием – добавлением одного из растворов к другому небольшими порциями и отдельными каплями при постоянном фиксировании (контроле) результата. Один из двух растворов содержит вещество в неизвестной концентрации и представляет собой анализируемый раствор. Второй раствор содержит реагент с точно известной концентрацией и называется рабочим раствором, стандартным раствором или титрантом.

Существенной особенностью титриметрического анализа является то, что при титровании употребляется не избыток реагента, а его количество, точно отвечающее уравнению реакции и химически эквивалентное количеству определяемого вещества. Состояние системы в этот момент называется точкой эквивалентности (ТЭ).

Особенностями титриметрического анализа определяются требования, которым должна удовлетворять реакция, чтобы она могла использоваться как основа титрования.

Требования к реакциям, применяемым при титриметрическом анализе:

1. Возможность фиксировать точку эквивалентности, которая обнаруживается резким изменением какого-либо свойства раствора. Наиболее широко используют наблюдение за его окраской, которая может меняться при следующих условиях:

– одно из реагирующих веществ окрашено, и окрашенный реагент в процессе реакции изменяет свой цвет;

– применяемые вещества – индикаторы – изменяют окраску в зависимости от свойств раствора.

2. Количественное течение реакции, вплоть до равновесия, характеризуемого соответствующей величиной константы равновесия, которая должна быть достаточно велика, тогда как константа равновесия обратной реакции – мала, иначе точное титрование становится невозможным.

3. Достаточная скорость химической реакции, так как фиксировать точку эквивалентности при медленно текущих реакциях крайне трудно или невозможно – раствор обязательно будет перетитрован.

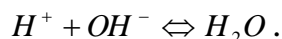
4. Отсутствие побочных реакций, при которых точные вычисления невозможны.

Классификация методов титриметрического анализа

Методы титриметрического анализа можно классифицировать по характеру химической реакции, лежащей в основе определения веществ, и по способу титрования.

По характеру реакции выделяют следующие основные методы: кислотно-основного титрования (нейтрализации), осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

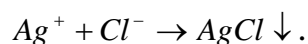
Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации) основан на реакции взаимодействия кислот и оснований, т. е. на реакции нейтрализации:



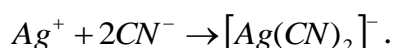
Так как свободные протоны в водных растворах не существуют, то обозначение H^+ следует рассматривать как упрощенное изображение гидратированного иона H_3O^+ , и реакцию следует писать так:



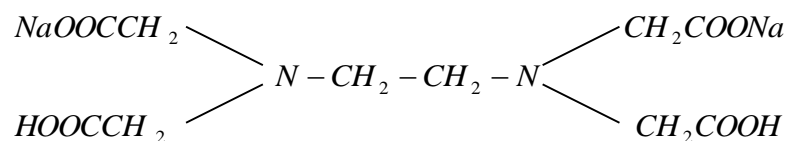
Метод осаждения. Определение вещества основано на осаждении того или иного иона в виде малорастворимого соединения. Например, аргентометрия, в основе которой лежат реакции образования труднорастворимых галогенидов серебра:



Метод комплексообразования основан на реакции образования комплексных ионов. Например:



В настоящее время наиболее широко применяется комплексометрия. Этот метод основан на использовании комплексонов: производных полиаминокарбоновых кислот. Например, комплексон (111), или как его еще называют, трилон Б.



Метод окисления-восстановления (редоксиметрия) основан на использовании реакций окисления-восстановления. Их обычно называют по титрованному раствору реагента, например:

перманганатометрия – реакции окисления перманганатом калия $KMnO_4$;

иодометрия – реакция окисления иодом или восстановления иодид-ионом;

бихроматометрия – реакции окисления бихроматом калия $K_2Cr_2O_7$;

броматометрия – реакции окисления броматом калия $KBrO_3$.

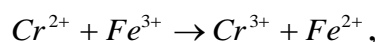
К методам окисления-восстановления относятся также цериметрия (окисление Ce^{4+} ионами), ванадатометрия (окисление VO_3^- -ионами), титанометрия (восстановление Ti^{3+} -ионами).

По способу титрования различают следующие методы.

Метод прямого титрования. Пробу анализируемого вещества титруют стандартным раствором до точки эквивалентности.

Метод замещения (титрование по замещению) применяют тогда, когда непосредственное определение вещества затруднено (допустим при работе с неустойчивыми веществами). В этом случае анализируемое вещество посредством реакции с неопределенным избытком соответствующего реагента переводят в другое соединение, которое и титруют стандартным раствором.

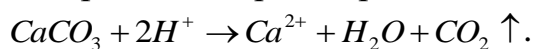
Например, при определении иона хрома (11), который легко окисляется кислородом воздуха и который при непосредственном титровании окислителем определить трудно, поступают следующим образом: к определенному объему соли хрома (11) прибавляют избыток титрованного раствора железа (111), происходит реакция



в результате которой образуется эквивалентное содержанию хрома (11) количество железа (11), титрование которого окислителем не встречает затруднений. Таким образом, хром (11) замещают на железо (11), которое оттитровывают и тем самым определяют содержание хрома (11).

Метод обратного титрования (титрование по остатку) применяют, когда определяемое вещество не реагирует со стандартным раствором или реагирует недостаточно быстро. В этом случае к пробе анализируемого вещества прибавляют заведомый избыток стандартного раствора и остаток его после реакции с определяемым веществом титруют другим раствором.

Например, для определения карбоната кальция ($CaCO_3$) навеску вещества обрабатывают избытком титрованного раствора соляной кислоты:



Оставшуюся после реакции соляную кислоту (HCL) титруют раствором щелочи и тем самым определяют ее количество, не вошедшее в реакцию с карбонатом кальция. Зная взятое количество соляной кислоты, рассчитывают содержание карбоната кальция.

Вычисления при титриметрическом анализе

Вычисления при приготовлении и разбавлении растворов

В титриметрии приходится проводить различные расчеты при приготовлении или разбавлении растворов, переходе от одних способов выражения концентраций к другими и т. п.

Под концентрацией раствора понимают количество вещества, растворенного в единице объема или массы раствора. В качестве единицы объема принимают обычно 1 л (1 дм³), количество растворенного вещества выражают либо в молях, либо в эквивалентах*. В первом случае получают молярную концентрацию, или молярность раствора, а во втором – его нормальность. Переход от одной к другой весьма несложен – нужно только знать, какую часть молекулярного веса составляет эквивалент соответствующего вещества. Рассмотрим следующие примеры.

Пример 1. Чему равна молярность 0,3 н раствора сульфата алюминия?

Решение. Эквивалент $Al_2(SO_4)_3$ равен 1/6 моль. Следовательно, чтобы узнать, сколько молей содержится в 0,3 эквивалентах этой соли, нужно 0,3 умножить на 1/6. Таким образом,

$$M = N \cdot \frac{1}{6} = 0,3 \cdot \frac{1}{6} = 0,05$$

т. е. молярность данного раствора равна 0,05.

Пример 2. Чему равна нормальность 0,2 М раствора нитрата висмута?

Решение. Поскольку эквивалент $Bi(NO_3)_3$ равен 1/3 моль, следовательно, 1 М раствор является 3 н, 0,2 М раствор – соответственно $0,2 \cdot 3 = 0,6$ н.

Некоторую сложность в расчет концентраций растворов вносит то обстоятельство, что на практике часто применяют процентные концентрации. Следует помнить, что, если нет особых указаний, под процентной концентрацией понимают число весовых частей растворенного вещества в 100 весовых частях раствора. Например, выражение «3%-ный раствор $NaCl$ » означает, что в каждом 100 г раствора содержится 3 г $NaCl$ и 97 г воды.

При переходе от процентной концентрации к молярной или нормальной необходимо учитывать плотность раствора. Между массой тела и его плотность существует следующее соотношение:

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

где V – объем раствора, см³; m – масса тела, г; ρ – плотность, г/см³.

Пример 3. Чему равна нормальность 20,0%-ного раствора серной кислоты?

Решение. Найдем по справочнику плотность 20,0%-ного раствора серной кислоты. Она равна (округленно) 1,14 г/см³. Далее вычислим объем, занимаемый 100 г 20,0%-ного раствора серной кислоты:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1,14} = 87,7 \text{ см}^3 \text{ (или мл)}.$$

Теперь вычислим, сколько граммов серной кислоты содержится в 1 л 20,0%-ного раствора серной кислоты:

87,7 мл содержит 20,0 г серной кислоты,

1000 мл содержит X г серной кислоты,
откуда

$$X = \frac{1000 \cdot 20,0}{87,7} = 228 \text{ г.}$$

Теперь определим, сколько эквивалентов составляет найденное количество серной кислоты. Так как эквивалент серной кислоты равен $\frac{1}{2}$, т. е. молярная масса эквивалента равна 49,04 г, то

$$N = \frac{228}{49,04} = 4,65 .$$

Таким образом, 20,0%-ный раствор серной кислоты – это приблизительно 4,65 н. Молярность данного раствора равна $4,65 : 2 = 2,32$.

При приготовлении титрованных растворов кислот, например, соляной или серной, исходят из соответствующих растворов концентрированных кислот. При этом на основании их плотности и отвечающей ей процентной концентрации вычисляют, какой объем соответствующей кислоты нужно взять для получения заданного объема рабочего раствора.

Пример 4. Сколько миллилитров концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/см³, содержащей (округленно) 96%-ной серной кислоты, нужно взять для приготовления 5 л 0,1 н раствора?

Решение. Вычислим, прежде всего, сколько граммов безводной H_2SO_4 потребуется для приготовления заданного объема 0,1 н раствора. Так как эквивалент H_2SO_4 равен $\frac{1}{2}$ ($M_{\text{экв}}$ равна $98 : 2 = 49$), а в одном литре 0,1 н раствора содержится 0,1 эквивалента, то общее количество требуемой кислоты равно

$$X = 0,1 \cdot 49 \cdot 5 = 25 \text{ г.}$$

Вычислим далее, в каком количестве 96%-ной серной кислоты содержится требуемое количество безводной H_2SO_4 :

в 100 г 96%-ной кислоты содержится 96 г H_2SO_4 ,

в Y г 96%-ной кислоты содержится 25 г H_2SO_4 ,

откуда

$$Y = \frac{25 \cdot 100}{96} = 26 \text{ г.}$$

Теперь от найденного весового количества 96%-ной серной кислоты перейдем к ее объему:

$$V = \frac{26}{1,84} = 14 \text{ мл.}$$

Следовательно, для того чтобы приготовить 5 л 0,1 н раствора серной кислоты, нужно отмерить 14 мл концентрированного раствора серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и разбавить ее водой (вливая кислоту в воду) до объема 5 л.

Рассмотрим теперь примеры вычислений при разбавлении растворов от одной нормальности до другой или от одной процентной концентрации до другой.

Пример 5. До какого объема нужно разбавить 50,0 мл 2 н раствора соляной кислоты, чтобы получить 0,3 н раствор?

Решение. Нормальность раствора – это количество эквивалентов растворенного вещества в объеме раствора. Если раствор разбавлять, то его объем и нормальность будут изменяться, но общее количество эквивалентов останется постоянным. Отсюда следует, что при разбавлении раствора оказывается справедливым равенство

$$N_1V_1 = N_2V_2.$$

Применяя его к рассматриваемому случаю, получим

$$V \cdot 0,3 = 50,0 \cdot 2$$

откуда

$$V = \frac{50,0 \cdot 2}{0,3} = 333 \text{ мл.}$$

Таким образом, чтобы получить 0,3 н раствор соляной кислоты из 2 н, нужно 50,0 мл 2 н раствора разбавить до 333 мл водой.

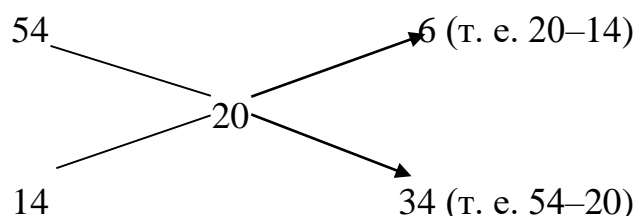
Пример 6. В каком объеме 1 н. раствора содержится столько же растворенного вещества, сколько в 30 мл 0,2 н раствора?

Решение. Так как количество вещества в том и другом растворе одинаково, то произведения объемов растворов на их нормальность должны иметь одно и тоже значение. Следовательно,

$$V \cdot 1 = 30 \cdot 0,2 \text{ и } V = 6 \text{ мл.}$$

Для пересчета данного раствора известной нормальности на эквивалентный ему объем 1 н раствора нужно данный объем раствора умножить на его нормальность.

На практике при вычислении весовых соотношений между смешиваемыми растворами пользуются очень удобным графическим приемом, показанным на приведенной ниже схеме:



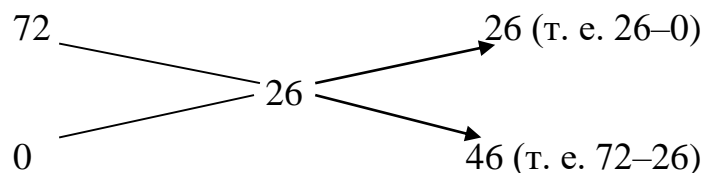
Как видно из этой схемы, при ее составлении слева пишут одну под другой процентные концентрации исходных растворов, а в центре – конечную концентрацию получаемой смеси. Справа по противоположным знакам диаго-

налей (т. е. крест-накрест) помещают разности между каждой из начальных концентраций и конечной (или наоборот), причем от большего числа отнимают меньшее. Полученные разности показывают весовое количество того раствора, процентная концентрация которого написана на той же горизонтальной строке. Так, в данном случае схема показывает, что на 6 весовых частей 54%-ной кислоты нужно взять 34 весовые части 14%-ной кислоты.

Такой же прием можно использовать и при разбавлении растворов водой. Соответствующая воде процентная концентрация принимается равной нулю.

Пример 8. Сколько воды нужно прибавить к 100 мл 72%-ной серной кислоты (плотностью $1,63 \text{ г/см}^3$), чтобы получить 26%-ный раствор кислоты?

Решение. Используя описанный выше графический прием, находим весовые соотношения между 72%-ным раствором кислоты и водой:



Таким образом, на 26 весовых частей 72%-ного раствора кислоты нужно взять 46 весовых частей воды. Теперь переходим к объемным соотношениям:

$$V_{H_2SO_4} : V_{H_2O} = \frac{26}{1,63} : \frac{46}{1} = 16 : 46 .$$

Определение вещества при титриметрическом анализе

Рассмотрим ход вычислений при различных способах выражения концентраций рабочих растворов. Начнем с наиболее употребительного, основанного на применении растворов определенной нормальности.

Вычисления при выражении концентраций через нормальность

Ход вычислений зависит от того, какой метод применяют – пипетирования или отдельных навесок.

Метод пипетирования

Пример 9. Сколько было $Va(OH)_2$, если после растворения его в мерной колбе емкостью 250,0 мл и разбавлении раствора водой до метки на титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 22,40 мл 0,09884 н раствора соляной кислоты?

Решение. Выше было сказано, что произведения объемов на нормальность должны иметь одинаковое значение для обоих реагирующих при титро-

вании растворов. Следовательно, обозначив нормальность раствора $Ba(OH)_2$ через N , можно написать

$$20,00 \cdot N = 22,4 \cdot 0,09884 ,$$

откуда

$$N = \frac{22,40 \cdot 0,09884}{20,00} = 0,1108 .$$

Если бы раствор $Ba(OH)_2$ являлся рабочим титрованным раствором, т. е. был бы нужен лишь для титрования каких-либо других растворов, то полученный результат вполне характеризовал бы концентрацию этого раствора и никаких других вычислений можно было бы не делать.

Но в данном случае нужно узнать количество $Ba(OH)_2$ в 250,0 мл исследуемого раствора. Для этого можно по найденной нормальности $Ba(OH)_2$ вычислить его титр и умножить последний на 250.

Так как $M_{\text{экв}}(Ba(OH)_2) = \frac{M}{2} = \frac{171,36}{2} = 85,68$ г, то 1 л 0,1108 н раствора содержит $0,1108 \cdot 85,68$ г $Ba(OH)_2$. Следовательно, титр раствора $Ba(OH)_2$ равен

$$T_{Ba(OH)_2} = \frac{0,1108 \cdot 85,68}{1000} = 0,009491 \text{ г/мл};$$

250,0 мл такого раствора содержат

$$Q = VT = 250,0 \cdot 0,009491 = 2,373 \text{ г } Ba(OH)_2 .$$

Вычислять титр здесь не обязательно, можно сразу рассчитать количество $Ba(OH)_2$ в 250,0 мл (т. е. в 0,25 л) раствора следующим путем:

$$Q = 0,1108 \cdot 85,68 \cdot 0,2500 = 2,373 .$$

Объемы измеряют бюреткой с точностью до сотых долей миллилитра, причем получают числа с четырьмя значащими цифрами (например, 18,76 или 24,60 мл), которые должны содержать вычисляемые значения нормальности, титра, количества определяемого вещества и т. д.

В данном примере нельзя было бы значение нормальности (0,1108) округлить до 0,111 или значение титра (0,009491) – до 0,0095, так как это понизило бы точность определения: точность отсчета по бюретке 0,01 мл отвечает количеству определяемого вещества $0,1108 \cdot 0,01 \cdot 0,2500 = 0,003$ г. Следовательно, третье число после запятой уже недостоверно. Также не имело бы смысла в окончательном результате анализа вместо 2,373 писать 2,3735, потому что в этом случае недостоверными были бы не одна, а две последние цифры.

Метод отдельных навесок

Пример 10. Чему равны нормальность и титр раствора $NaOH$, если при титровании им навески 0,1590 г щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 10H_2O$ (растворенной в произвольном объеме воды) затрачено 24,60 мл раствора $NaOH$?

Решение. Очевидно, что при решении рассматриваемой задачи применить уравнение $N_1V_1 = N_2V_2$ уже нельзя, так как известен только объем одного из растворов ($NaOH$), а вместо нормальности раствора щавелевой кислоты дана ее навеска. Так как при всяком титровании затрачивается одинаковое число эквивалентов реагирующих веществ, нужно подсчитать число эквивалентов $NaOH$ и $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и приравнять друг к другу. При этом получится уравнение, из которого легко вычислить искомую нормальность раствора $NaOH$.

Щавелевая кислота в данной реакции превращается в среднюю соль $Na_2C_2O_4$, т. е. ведет себя как двухосновная кислота. Следовательно, молярная масса эквивалента щавелевой кислоты равна $\frac{1}{2}$ молярной массы, т. е. 63,03 г. Во взятой навеске щавелевой кислоты содержится 0,1590 : 63,03 эквивалента. С другой стороны, если искомая нормальность раствора $NaOH$ равна N , то значит в 1 л его содержится N эквивалентов, а в 1 мл – $N : 1000$ эквивалентов $NaOH$.

Следовательно, в затраченных на титрование 24,60 мл раствора едкого натра содержится

$$\frac{24,60 \cdot N}{1000} \text{ эквивалента } NaOH.$$

Составим уравнение: число эквивалентов $NaOH$ равно числу эквивалентов $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

$$\frac{24,6N}{1000} = \frac{0,1590}{63,03}.$$

Решая его, получим

$$N = \frac{0,1590 \cdot 1000}{24,60 \cdot 63,03} = 0,1026.$$

Таким образом, нормальность раствора $NaOH$ равна 0,1026. Отсюда легко найти и титр раствора $NaOH$. Он равен

$$T_{NaOH} = \frac{0,1026 \cdot 39,99}{1000} = 0,004103 \text{ г/мл.}$$

Пример 11. Сколько было уксусной кислоты в растворе, если на титрование его израсходовано 20,50 мл 0,1145 н раствора $NaOH$?

Решение. Рассуждая по-прежнему, найдем, что на титрование затрачено

$$\frac{20,50 \cdot 0,1145}{1000} \text{ эквивалентов } NaOH.$$

Столько же было и эквивалентов уксусной кислоты. А так как молярная масса эквивалента уксусной кислоты равна 60,05 г, то

$$Q_{CH_3COOH} = \frac{20,50 \cdot 0,1145 \cdot 60,05}{1000} = 0,1410 \text{ г.}$$

Иногда при вычислении результатов анализа оказывается удобным пересчитывать объем затраченного раствора на эквивалентный ему объем 1 н раствора того же вещества. Для этого пересчета нужно объем данного раствора умножить на его нормальность.

Например, если на титрование какого-либо раствора щелочи затрачено 20,00 мл 0,25 н раствора HCl , то это равносильно употреблению $20,00 \cdot 0,25 = 5$ мл в четыре раза более концентрированного раствора (1 н) соляной кислоты (исходя из формулы $N_1V_1 = N_2V_2$).

Вычисления при выражении концентраций через титр раствора

Пример 12. Сколько граммов серной кислоты содержится в 500,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл его затрачено 22,80 мл раствора $NaOH$, титр которого равен 0,004257 г/мл?

Решение. Количество $NaOH$, затраченное на реакцию, равно

$$Q_{NaOH} = T_{NaOH} V_{NaOH} = 0,004257 \cdot 22,80 \text{ г.}$$

Поскольку 1 эквивалент $NaOH$ ($M_{\text{эКВ}}=39,99$ г) реагирует с 1 эквивалентом H_2SO_4 ($M_{\text{эКВ}}=49,04$ г), можно записать

$$\begin{array}{lll} 49,04 \text{ г } H_2SO_4 & \text{соответствует} & 39,99 \text{ г } NaOH \\ X \text{ г } H_2SO_4 & \text{соответствует} & 0,004257 \cdot 22,80 \text{ г } NaOH \end{array}$$

$$X = \frac{49,04 \cdot 0,004257 \cdot 22,80}{39,99} = 0,1190 \text{ г.}$$

Далее:

$$T_{H_2SO_4} = \frac{0,1190}{25,00} = 0,004758 \text{ г/мл}$$

и $Q_{H_2SO_4} = T_{H_2SO_4} \cdot 500,0 = 0,004758 \cdot 500,0 = 2,380 \text{ г.}$

Рассмотренный метод вычислений менее удобен, чем другие методы, и поэтому почти не применяется.

Вычисления при выражении концентраций через титр по определяемому веществу

При массовых анализах очень удобно выражать концентрацию рабочих растворов не через нормальность или титр, а через так называемый титр по определяемому веществу, так как это значительно упрощает вычисления.

Например, титр рабочего раствора нитрата серебра, употребляемого при массовых определениях хлорид-ионов, обычно выражают по хлору, т. е. указывают, со сколькими граммами хлорид-ионов реагирует 1 мл раствора нитрата серебра.

Зная нормальность раствора, легко перейти к его титру по определяемому веществу. В данном случае если нормальность раствора $AqNO_3$ равна, например, 0,1100, то 1 мл его содержит 0,1100/1000 эквивалентов $AqNO_3$ и реагирует с таким же количеством эквивалентов Cl^- . А так как $M_{\text{эКВ}}(Cl^-)$ равна 35,45 г, то искомый титр $AqNO_3$ по хлору составит

$$T_{AqNO_3/Cl^-} = \frac{0,1100 \cdot 35,45}{1000} = 0,003899 \text{ г/мл.}$$

Если при определении Cl^- в каком-либо объекте на титрование израсходовано, например, 20,00 мл раствора $AqNO_3$, то титруемый раствор содержит

$$X = T_{AqNO_3/Cl^-} \cdot V_{AqNO_3} = 0,003899 \cdot 20,00 = 0,07798 \text{ г } Cl^- .$$

Удобство такого способа вычисления при массовых анализах в том, что, вычислив один раз титр рабочего раствора по определяемому веществу, находят количество этого вещества простым умножением титра на израсходованный объем раствора. Такой способ широко применяется в лабораториях, где приходится иметь дело с массовыми определениями одного и того же элемента в большом количестве проб.

Наоборот, в тех случаях, когда определения не носят массового характера и данный титрованный раствор применяется для определения различных элементов, вычислять результаты анализов удобнее, исходя из нормальности раствора.

1.3.3. Методы количественного анализа. Гравиметрический анализ

Методы количественного анализа. Гравиметрический анализ. Сущность метода. Основные виды гравиметрии. Последовательность выполнения гравиметрического анализа. Преимущества и недостатки. Осаждаемая и весовая (гравиметрическая) формы. Условия получения осадков. Явления влияющие на процесс осаждения и характер образованных осадков. Расчеты в гравиметрии. Гравиметрический фактор.

Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы определяемого компонента, выделенного в виде соединения известного состава или элементарном виде. Выделение проводят методами испарения, отгонки, сублимации, осаждения. Наиболее важное значение имеет метод осаждения, при котором навеску анализируемого вещества тем или иным способом переводят в раствор, после чего определяемый элемент осаждают в виде какого-либо труднорастворимого соединения (или выделяют в свободном состоянии). Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, прокаливают (или высушивают) и точно взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание в нем определяемого элемента и выражают содержание этого элемента в граммах или процентах от навески.

В гравиметрии используют реакции обмена, замещения, разложения и комплексообразования, а также электрохимические процессы. Наряду с методом осаждения летучих составных частей вещества (H_2O , CO_2 и т.д.) часто используют метод отгонки путем нагревания или прокаливания вещества; о количестве определяемой составляющей части судят по убыли массы вещества или по увеличению массы поглотителя, которым поглощают выделенную летучую составную часть. Гравиметрический анализ наиболее точный, надежный и до-

стоверный из химических методов анализа, его характеристики: предел обнаружения – 0,1 %; правильность – 0,2 отн. %.

Гравиметрический анализ длителен (продолжительность от нескольких часов до нескольких суток) и трудоёмок, поэтому его используют в основном как арбитражный метод. Гравиметрические методы применяют для разделения веществ, анализа эталонов для ФХМА, определения состава синтезированных веществ.

Инструменты гравиметрического анализа.

При выполнении гравиметрического анализа методом осаждения обычно требуется следующая химическая посуда: стеклянный бюкс, для взвешивания твердых и жидких веществ; фарфоровый тигель для озоления фильтров и прокаливания осадков; тонкостенные химические стаканы объемом 100, 200 и 400 мл для осаждения, растворения веществ и т. п.; часовые стекла, стеклянные палочки с резиновыми наконечниками для перенесения жидкостей при фильтровании, для перемешивания, собирания частичек осадка со стенок стакана и т. п.; воронка для фильтрования и промывания осадков; беззольные бумажные фильтры; промывалка с бидистиллированной водой и эксикатор с осушителем для охлаждения и хранения осадков.

Кроме того, необходимы электрическая плитка, сушильный шкаф и муфельная печь для термической обработки, сушки и прокаливания продуктов анализа. Прежде чем приступить к анализу, необходимо тщательно подготовить соответствующую посуду, так как от ее чистоты в значительной степени зависят результаты анализа. Стеклянную посуду промывают водопроводной водой и загрязненные места оттирают ершами, затем моют ее раствором мыла или соды. Если при этом стекло не отмывается, то его моют хромовой смесью. С хромовой смесью надо обращаться очень осторожно! Фарфоровые тигли тщательно очищают, протирают сухой тряпочкой, а затем прокаливают, доводя их до постоянной массы.

Основные операции гравиметрического анализа

Отбор пробы, ее усреднение и взятие навески.

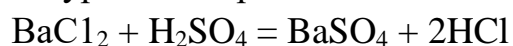
Для анализа обычно используют не все вещество, а только его часть, называемую «пробой». Проба должна быть представительной, то есть отражать средний химический состав всего анализируемого объекта. Природные вещества или продукты производства, состав которых следует определить, в большинстве случаев являются неоднородными по составу. Поэтому состав пробы, взятой в какой-нибудь одной части исследуемого объекта не будет отражать его средний химический состав. Чтобы результаты анализа точнее отражали состав всей партии материала, отбирают среднюю пробу. Существуют различные способы отбора средней пробы. Но во всех случаях при отборе средней пробы придерживаются следующего правила: чем больше порций вещества взято из

различных мест исследуемой партии, тем больше вероятность, что данная проба будет отражать средний состав анализируемого вещества. Одним из способов усреднения пробы является квартование, заключающееся в том, что пробы, отобранные в нескольких местах анализируемого объекта, измельчают, смешивают и, полученную смесь, высыпают на лист бумаги равномерным слоем в виде квадрата или круга. Затем шпателем делят этот слой на четыре сектора. Два противоположных сектора убирают, а с остальными повторяют вышеописанную операцию. Уменьшение пробы квартованием продолжают до тех пор, пока она не будет составлять, такого количества анализируемого вещества, которого не только было бы достаточно для выполнения анализа, но и хватило бы на случай повторного и арбитражного, т. е. спорного анализа, выполняемого в особом порядке, установленном законом. Приготовленную пробу измельчают до необходимого размера частиц, который требуется при последующей химической обработке вещества, и помещают в подходящий сосуд для хранения. После отбора средней пробы приступают к расчету оптимальной величины навески.

Навеской называется часть средней пробы, точно взвешенная на аналитических весах. Величину навески рассчитывают в зависимости от оптимального количества получаемого осадка. Слишком большие, так и слишком малые навески невыгодны. Действительно, в первом случае получится слишком много осадка, который будет невозможно хорошо промыть. При слишком малой навеске неизбежны ошибки взвешивания и других операций анализа составят слишком высокий процент определяемой величины и точность анализа окажется пониженной. Опытным путем установлено, что оптимальное количество осадка (гравиметрической формы) в случае кристаллических осадков (BaSO_4 , PbSO_4) составляет около 0,5 г, а в случае объемистых аморфных осадков ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – около 0,1–0,3 г.

Рассчитаем, например, какую необходимо взять навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 0,5 г BaSO_4 .

Из уравнения реакции



следует, что

1 моль BaSO_4 соответствует 1 моль BaCl_2 .

$2\text{H}_2\text{O}$ 233,42 г/моль соответствуют 244,31

г/моль 0,5 г соответствуют x г

следовательно, $x = 0,52 \cdot 244,31 / 233,42 = 0,52$ г.

Расчет навески исследуемого вещества относится к ориентировочным вычислениям, так как в этом случае не требуется большой точности. Так в нашем примере для анализа можно взять точно взвешенное количество вещества в пределах от 0,5 до 0,7 г.

Вскрытие пробы

Взяв навеску, приступают к ее растворению (или разложению). В качестве растворителей обычно применяют воду, кислоты (или их смеси), щелочи или окислители.

Если имеют дело с веществами, растворимыми в воде, то растворяют их в воде, слегка подкисляя раствор в тех случаях, когда можно ожидать далеко идущего гидролиза.

Если вещество в воде не растворимо, то прибегают к помощи других растворителей или даже к сплавлению. Конечно, выбор растворителя должен быть сделан заранее путем качественных проб, причем необходимо руководствоваться как растворимостью образующихся соединений, так и характером происходящей при действии данного реактива реакции.

Так, например, желая растворить свинцовый сплав, очевидно, следует выбрать азотную кислоту, а не серную или соляную, так как $PbSO_4$ и $PbCl_2$ трудно растворимы в воде.

Для растворения $CaCO_3$ удобнее всего соляная кислота, но не серная, т.к. $CaSO_4$ трудно растворим в воде. Ясно также, что не имеет смысла употреблять HNO_3 или царскую водку, так как никакого окислительно-восстановительного процесса здесь произойти не может.

При растворении вещества в кислотах могут выделяться газы – CO_2 , H_2 , H_2S и др., увлекающие за собой капельки раствора, что приводит к потере вещества. Поэтому операцию растворения нужно проводить весьма осторожно, накрывая стакан, в котором происходит растворение, часовым стеклом. Попавшие на стекло брызги жидкости по окончании растворения смывают в стакан струей воды из промывалки.

Если растворение ведут в колбе, то в ее горло для задержания брызг вставляют воронку. Как известно, не всегда удается подобрать подходящий растворитель. Иногда для разложения вещества и перевода определяемой составной части в раствор приходится прибегать к сплавлению (или спеканию) вещества с теми или иными плавнями. После сплавления получают новые соединения, которые, в отличие от исходного вещества, растворимы в воде или кислотах.

Осаждение

Одной из важнейших операций гравиметрического анализа является осаждение. В количественном анализе при осаждении необходимо полностью перевести определяемую составную часть анализируемого вещества в химическое соединение, практически не растворимое в воде. При этом осадок должен быть чистым и такой формы, которая позволяет хорошо отфильтровать и промыть его. Однако практически полное осаждение и образование осадка необходимой формы можно достичь лишь при соблюдении определенных условий.

Прежде всего, для каждого анализа подбирают определенный осадитель, исходя из того, что вещество, образующееся в результате реакции осаждения, должно быть практически нерастворимым. Но так как абсолютно нерастворимых в воде веществ не существует, то теоретически ни одно осаждение не бывает совершенно полным. Часть осаждаемых ионов, соответствующая величине произведения растворимости осадка, всегда остается в растворе. **В гравиметрическом анализе практически полным осаждение считается в тех случаях, когда остающееся в растворе количество осаждаемого соединения находится за пределами точности взвешивания, т. е. не превышает 0,0002 г.**

Для того, чтобы осаждение того или иного иона могло быть практически полным, нужно, очевидно, взять достаточное количество осадителя. Сколько его потребуется, можно приблизительно вычислить по уравнению реакции, исходя из величины навески анализируемого вещества.

Однако осаждение некоторых веществ при употреблении эквивалентного количества осадителя весьма неполно. Теория и опыт показывают, что, применяя избыток осадителя, можно достичь гораздо более полного осаждения таких веществ. На основании расчетов и опытных наблюдений найдено, **что для практически полного осаждения ионов из раствора надо добавлять полуторный избыток осадителя по сравнению с эквивалентным его количеством.** Применяя указанный способ уменьшения потерь, вызываемых растворимостью осадка при осаждении, следует иметь в виду, что слишком большой избыток осадителя не только полезен, но, наоборот, вреден, так как вызывает не понижение, а повышение растворимости осадка за счет образования комплексных соединений или кислых солей, амфотерности осаждаемого соединения, солевого эффекта и т. д.

При выборе осадителя также учитываются его определенные свойства. Например, предусматривается, чтобы избыток осадителя, а также образующиеся побочные вещества при осаждении удалялись в процессе промывания осадка. Поскольку промывание может быть недостаточным, то необходимо, чтобы осадитель был веществом летучим. В этом случае остатки его, не удаленные в процессе промывания, улетучиваются при прокаливании осадка. В связи с этим осаждение железа в 9 виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ лучше производить раствором гидрата оксида аммония, а не раствором NaOH ; сульфат бария осаждают раствором серной кислоты, а не раствором Na_2SO_4 и т. п. При получении осадка химик-аналитик предпринимает определенные меры, предупреждающие **соосаждение.**

Соосаждение представляет собой загрязнение осадка такими веществами, которые в условиях осаждения должны были бы остаться в растворе. Например, если осаждают сульфат бария раствором K_2SO_4 , то осадок BaSO_4 будет содержать некоторое количество осадителя, несмотря на то, что сульфат калия –

соль, хорошо растворимая в воде. Таким образом, важно выбрать такой осадитель, который, осаждая определяемый ион, не осаждал бы при этом других ионов, присутствующих в растворе. При осаждении необходимо не только полностью перевести в осадок определяемый ион, но и получить такой осадок, который легко фильтруется и промывается.

Этим требованиям лучше всего отвечают осадки крупных кристаллов размерами около 0,1 мм и более. Такие осадки быстро оседают на дно сосуда, при фильтровании не проходят через фильтр и не забивают собою поры. Аморфные осадки, особенно студенистые (например, $\text{Fe}(\text{OH})_3$), быстро забивают поры фильтра и, вследствие этого, плохо фильтруются и промываются. Кроме того, крупнокристаллические осадки в меньшей степени, чем аморфные, загрязняются посторонними, веществами, присутствующими в растворе.

Важнейшим условием достижения полноты осаждения, чистоты осадка и требуемой формы его является отсутствие пересыщения раствора по отношению к осаждаемому веществу. Чтобы не допустить такого пересыщения и, следовательно, получить чистый кристаллический осадок, необходимо соблюдать следующие правила:

а) осаждение кристаллических осадков из сильно разбавленных растворов следует проводить разбавленным раствором осадителя;

б) осаждение проводить из горячих растворов, так как растворимость большинства веществ с повышением температуры увеличивается;

в) осадитель прибавляют по каплям, медленно (особенно вначале осаждения), при постоянном перемешивании раствора;

г) в начале осаждения следует повысить растворимость осадка подкислением раствора, а затем, когда осадок образуется, растворяющее действие кислоты устранить.

Для образования более крупных кристаллов и для очистки их от примесей, кристаллические осадки следует некоторое время выдерживать в маточном растворе. При этом мелкие кристаллы, отличающиеся большей растворимостью, растворяются, а крупные за их счет растут. Такой процесс называют «созреванием» или «старением» осадка. Созревание осадка происходит лучше, если его поместить на некоторое время на водяную баню. Однако заканчиваться этот процесс должен обязательно на холоде.

При осаждении аморфных осадков добиваются, чтобы осадок был более плотным, так как его легче отмыть от маточного раствора. Для получения плотных аморфных осадков их осаждают из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя, причем осадитель вводят быстро. Образующийся осадок все время перемешивают. Перед осаждением аморфного осадка в раствор добавляется электролит, вызывающий коагуляцию и, следовательно, уплотняющий осадок. Нагревание способствует получению более плот-

ных и легко фильтрующихся студенистых осадков, поэтому осаждение их ведут из горячих растворов; после осаждения осадки немедленно фильтруют через неплотные фильтры и промывают

Фильтрование и промывание осадка

При фильтровании полученный осадок количественно отделяется от маточного раствора. Вместе с осадком могут оседать частицы посторонних веществ, присутствующих в растворе, удаление которых достигается промыванием. Большинство осадков при количественном анализе фильтруют через бумажные беззольные фильтры. Плотность фильтра должна быть такой, чтобы на нем задерживались наименьшие частички осадка. Но, с другой стороны, надо учитывать, что чем выше плотность фильтра, тем медленнее происходит фильтрование. Для фильтрования крупнокристаллических осадков выбирают фильтры средней плотности (пачки таких фильтров опоясаны белой лентой); для фильтрования мелкокристаллических осадков (BaSO_4 , CaC_2O_4 , H_2O) используют наиболее плотные, так называемые баритовые фильтры (на пачке синяя лента); плохо фильтрующиеся студенистые осадки ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) фильтруют через наименее плотные фильтры (на пачке красная лента). При выборе фильтра необходимо учитывать не только плотность, но и размер его. При этом руководствуются не объемом фильтрующейся жидкости, а количеством осадка. Размер фильтра следует выбирать такой, чтобы осадок занимал не более одной трети его вместимости.

Выбрав фильтр, необходимо его правильно вложить в воронку. Фильтр должен быть прижат к стенкам воронки своей внешней поверхностью. Между фильтром и стенками воронки должно оставаться пузырьков воздуха; края фильтра должны быть на 5–15 мм ниже края воронки. При выполнении количественного анализа жидкость на фильтр переносят очень осторожно и только по стеклянной палочке

Для быстроты фильтрования и промывания осадка прозрачную жидкость, отстоявшуюся над ним, осторожно сливают на фильтр. Когда из стакана слит почти весь раствор, приступают к промыванию осадка **декантацией**. Она заключается в том, что в стакан с осадком из промывалки наливают около 50 мл промывной жидкости, взмучивают палочкой осадок и дают ему отстояться. Затем отстоявшуюся над осадком жидкость снова осторожно сливают на фильтр. При этом стараются не взмучивать осадок и как можно больше его оставлять в стакане. Промывание осадка декантацией повторяют 3–4 раза. При этом необходимо тщательно следить за тем, чтобы не потерять даже мельчайшую частицу осадка. Стеклянную палочку нельзя класть на стол; она все время должна находиться либо в стакане с фильтруемой жидкостью, либо над фильтром. По окончании декантации осадок взмучивают с небольшим количеством промыв-

ной жидкости и осторожно по стеклянной палочке переносят на фильтр. Кристаллы, оставшиеся в стакане, смывают на фильтр при помощи промывалки. Частички осадка, приставшие ко дну или стенкам стакана, собирают, потирая эти места стеклянной палочкой с резиновым наконечником или кусочками беззольного фильтра. После того, как осадок количественно (т. е. полностью) перенесен на фильтр, приступают к промыванию его на фильтре.

Целесообразнее промывать осадок небольшими порциями, но большее число раз, чем приливать большее количество жидкости меньшее число раз, причем, необходимо каждый раз давать полностью стекать с фильтра предыдущей порции жидкости и только после этого вливать новую. Осадок промывают от посторонних ионов до тех пор, пока в фильтрате они не перестанут обнаруживаться.

Проба на полноту промывания выполняется следующим образом. В пробирку или на часовое стекло собирают небольшое количество фильтрующейся жидкости и приливают реактив на отмываемый ион. Например, присутствие ионов Cl^- – в промывных водах определяют добавлением к ним раствора AgNO_3 или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. При промывании осадка чистой водой часть его может быть потеряна за счет растворения. Кроме того, такое промывание способствует образованию коллоидных растворов, а также гидролизу, что отрицательно влияет на результаты анализа. Чтобы не допускать этих явлений, для промывания осадков применяют специальную промывную жидкость. Кристаллические осадки промывают холодной дистиллированной водой, в которую добавляют электролит, содержащий общий ион с ионами осадка. При прокаливании осадка этот электролит должен улетучиваться. Аморфные осадки, способные переходить в коллоидное состояние, промывают водой, в которую добавляют электролит-коагулятор. В качестве коагулятора чаще всего применяют соли аммония. При прокаливании осадка соли аммония улетучиваются, следовательно, осадок ими не загрязняется.

Высушивание и прокаливание осадка.

После промывания осадок вместе с бумажным фильтром необходимо просушить. Для этого помещают его (вместе с воронкой) на несколько минут в сушильный шкаф, затем приступают к прокаливанию. Осторожно вынимают фильтр из воронки и складывают его края внутрь так, чтобы весь осадок был полностью завернут фильтром. Затем тщательно укладывают фильтр с осадком (конусом вверх) во взвешенный тигель. Предварительно тигель прокалывают до постоянного веса. При прокаливании в электрической печи фильтр сначала обугливают на электрической плитке и, когда он истлеет и осядет на дно тигля, то тигель помещают в муфельную печь для отжига до постоянной массы. При прокаливании осадка так же, как и при всех остальных операциях, очень внимательно следят за тем, чтобы не было потерь осадка. Прокалывают осадок в те-

чении 40–60 мин в зависимости от его характера. Затем тигель с осадком берут щипцами и переносят в эксикатор, а после полного охлаждения взвешивают. Массу тигля с осадком записывают в лабораторный журнал, после чего осадок снова прокаливают в течение 20–30 мин, охлаждают и взвешивают. **Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы осадка, т. е. до тех пор, пока результат последнего взвешивания не совпадет с предыдущим или разница в двух последних взвешиваниях не будет превышать 0,0002 г.** Получив постоянную массу осадка, приступают к расчетам результатов анализа.

Вычисление результатов анализа.

Часто после высушивания или прокаливания химический состав осадка изменяется, поэтому в ГМА различают осаждаемую и гравиметрическую формы осадка.

Осаждаемая форма – это осадок с химическим составом, в виде которого его осаждают, а гравиметрическая – взвешивают. Так, например, при определении количества бария в хлориде бария взвешивают не элементарный барий, а полученное при его анализе соединение – BaSO_4 , так же при определении кальция взвешивают CaO , при определении магния – $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и т. д. Осаждаемая форма должна быть практически нерастворимой, образовываться в виде крупных кристаллов и легко переходить в гравиметрическую.

Гравиметрическая форма должна иметь постоянный известный химический состав, быть химически устойчивой, иметь возможно большую молярную массу при возможно меньшем вкладе в нее определяемого вещества, что уменьшает погрешность ГМА за счет погрешностей взвешивания или потерь осадка.

Содержание определяемого вещества X рассчитывают в граммах или массовых долях (%), используя **гравиметрический фактор пересчета (F)**. Он выражает вклад молярной массы определяемого вещества в молярную массу гравиметрической формы.

Расчет результатов гравиметрического анализа проводят по формулам:

$$m(X) = F \cdot m_{\text{гр.формы}}, \text{ г};$$

$$\omega(X) = F \frac{m_{\text{гр.формы}}}{m_{\text{нав}}} \cdot 100, \%$$

где $m(X)$ – масса определяемого вещества X , г; $m_{\text{гр.формы}}$ – масса гравиметрической формы осадка, г; (X) – массовая доля вещества ωX в навеске, %; $m_{\text{нав}}$ – масса навески анализируемого вещества, г; F – аналитический (гравиметрический) фактор пересчета.

1.3.4. Оптические методы анализа

Физико-химические методы анализа. Особенности и преимущества. Спектральные методы. Виды взаимодействия излучения и вещества. Шкала электромагнитных колебаний и спектральные методы, соответствующие диапазонам шкалы.

Рентгенофлюоресцентный метод анализа. Общая характеристика и практическое применение.

Атомно-адсорбционные методы анализа. Общая характеристика и теоретические основы методов. Основной закон светопоглощения (закон Бугера–Ламберта–Бера). Оптическая плотность. Спектры поглощения. Электронная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия (ИК спектроскопия). Фотометрия, турбидиметрия и нефелометрия. Качественный и количественный анализы. Аппаратура. Практическое применение.

Эмиссионный спектральный анализ. Теоретические основы метода.

Люминесцентный анализ. Общая характеристика и теоретические основы метода.

Рефрактометрия. Общая характеристика и теоретические основы метода.

Поляриметрия. Общая характеристика и теоретические основы метода. Применение метода.

Метод ядерного магнитного резонанс. Общая характеристика и теоретические основы метода. Применение метода.

Оптические методы основаны на способности вещества поглощать определенную часть электромагнитного спектра или, наоборот, излучать энергию под воздействием различных факторов, а также рассеивать, преломлять свет, вращать плоскость поляризации света и т. п.

В основном состоянии атома электроны занимают энергетические уровни с наименьшей энергией. При поглощении энергии электромагнитного излучения электроны могут переходить на выше лежащие энергетические уровни. Переходы возможны не между любыми уровнями, а только между «разрешенными» (определением «разрешенных» переходов занимается квантовая химия). Каждому переходу соответствует своя полоса в спектре. Таким образом, каждый атом в зависимости от электронных переходов, которые происходят при поглощении электромагнитного излучения, имеет свой спектр поглощения с дискретными (отдельными) полосами. Для каждого атома этот спектр индивидуален, что позволяет проводить качественное обнаружение.

Диапазон длин волн электромагнитного излучения простирается от километрового диапазона радиоволн до пикометрового диапазона (10^{-12} м) жесткого гамма-излучения, как показано в таблице 6.

Таблица 6 – Диапазон энергий и длин волн электромагнитного излучения

Диапазон энергий (кэВ)	Диапазон длин волн	Название
$< 10^{-7}$	от см до км	Радиоволны (короткие, средние, длинные волны)
$< 10^{-3}$	от мкм до см	Микроволны
$< 10^{-3}$	от мкм до мм	Инфракрасное излучение
0,0017 – 0,0033	от 380 до 750 нм	Видимый свет
0,0033 – 0,1	от 10 до 380 нм	Ультрафиолетовое излучение
0,11 – 100	от 0,01 до 12 нм	Рентгеновское излучение
10 - 5000	от 0,0002 до 0,12 нм	Гамма-излучение

С физической точки зрения, рентгеновские лучи обладают той же самой природой, что и видимый свет. В последующем для длины волны λ будет применяться единица измерения нанометр ($\text{нм} = 10^{-9}$ м), а для энергии E – единица измерения килоэлектронвольт (кэВ). В литературе для длины волны часто используется единица измерения ангстрем (Å): $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10}$ м. Между единицами измерения E (кэВ) и λ (нм) имеется следующее соотношение:

$$E(\text{keV}) = \frac{1.24}{\lambda(\text{nm})} \text{ или } \lambda(\text{nm}) = \frac{1.24}{E(\text{keV})}.$$

Рентген флуоресцентный анализ охватывает следующие диапазоны энергий или длин волн:

$$E = 0,11 - 60 \text{ кэВ}; \quad \lambda = 11,3 - 0,02 \text{ нм}$$

Наряду с волновыми свойствами свет обладает также и корпускулярными свойствами. В связи с этим мы обычно употребляем термин фотон или квант света. В последующем мы будем использовать обозначение **кванты** или **рентгеновские кванты**. В качестве единицы измерения **интенсивности** мы употребляем число рентгеновских квантов, измеренных за секунду, **имп/с** (= количество импульсов за секунду) или **кимп/с** (= количество килоимпульсов за секунду).

Возникновение (генерация) рентгеновских лучей

Электромагнитное излучение может возникнуть всегда, когда электрически заряженные частицы, особенно электроны, в результате какого-то изменения теряют кинетическую энергию. Это может произойти, например, при торможении, изменении направления движения или переходе на более низкий энергетический уровень в электронной оболочке атома. В генерации рентгеновского излучения в диапазоне рентгеновской аналитики важную роль играют процессы торможения электронов и их переходы с некоторого энергетического уровня в электронной оболочке атома на более низкий уровень. Для понимания процессов, происходящих в электронной оболочке атома, удобно воспользоваться моделью Бора.

Модель атома Бора описывает строение атома в виде атомного ядра, окруженного электронными оболочками (рисунок 2).

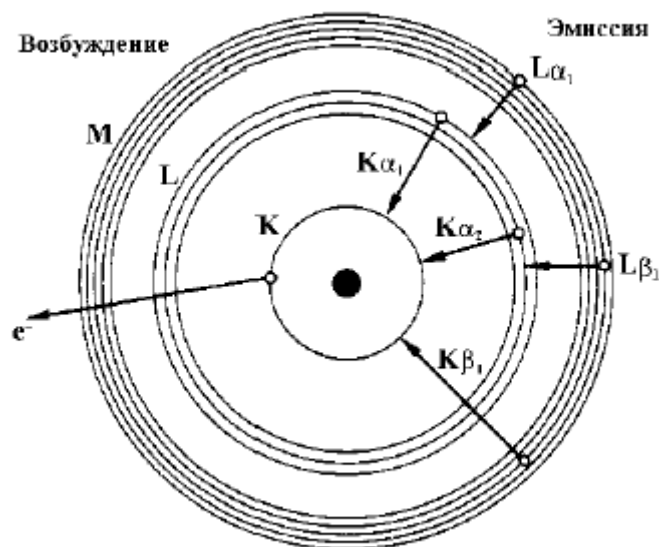


Рисунок 2 – Модель атома Бора, модель электронных оболочек

Положительно заряженное ядро окружено электронами, которые вращаются в определенных областях пространства (оболочках). Электроны различных оболочек или уровней резко различаются по энергии связи с атомным ядром. При этом говорят об **энергетических уровнях** или **энергетических оболочках**. Это означает, что для того, чтобы удалить электрон самой внутренней оболочки атома, необходима точно определенная минимальная энергия. Чтобы удалить электрон со второй внутренней оболочки атома, необходима точно определенная минимальная энергия, меньшая чем та, которая требуется для удаления самых внутренних электронов. Связь электронов в атоме тем слабее, чем дальше они удалены от атомного ядра. Минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, и, таким образом, энергия, с которой электрон связан с атомом, называется также **энергией связи** электрона в атоме. Энергия связи электрона в атоме устанавливается, в основном, в результате определения поглощенной энергии, при которой происходит процесс поглощения атомом излучения. Поэтому в литературе очень часто встречается понятие **край поглощения**: энергетический уровень = энергия связи = край поглощения. Отдельные оболочки обозначаются буквами **К, L, M, N,...**, причем самая внутренняя оболочка называется **К-оболочкой**, следующая за ней – **L-оболочкой** и т. д. К-оболочка занята 2 электронами, L-оболочка имеет три подуровня и может в совокупности содержать до 8 электронов. M-оболочка имеет пять подуровней и может содержать до 18 электронов.

Характеристическое излучение

Каждый элемент однозначно определяется его атомным номером Z в Периодической системе элементов или по числу его электронов в нейтральном состоянии. Благодаря различному числу электронов (носителей отрицательного заряда) или числу Z положительных зарядов в атомном ядре (= атомный номер) энергии связи или энергетические уровни в каждом элементе различны и характерны для каждого элемента. Пусть один из электронов внутренней оболочки удален из атома в результате облучения. Образовавшаяся таким образом вакансия заполняется электроном с более высокой оболочки. При этом высвобождается энергия, соответствующая разности участвующих в этом процессе энергетических уровней. Высвободившаяся энергия или эмитируется в виде рентгеновских квантов, или передается другому электрону оболочки (эффект Оже). Вероятность образования рентгеновского кванта в этом процессе называется выходом флуоресценции ω . Она зависит от атомного номера элемента и оболочки, в которой образовалась вакансия. Для легких элементов ω очень мала (примерно 10^{-4} для бора) и достигает значения 1 для К-оболочки более тяжелых элементов (например, урана). Однако решающим фактом является то, что энергия или длина волны рентгеновского кванта является характеристической для элемента, из которого он был эмитирован. Это излучение называется **характеристическим рентгеновским излучением**. Такова основа определения химических элементов с помощью **рентген флуоресцентного анализа**.

Номенклатура энергетических уровней

Энергия рентгеновского кванта определяется разностью энергий соответствующих энергетических уровней. К-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении К-оболочки; L-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении L-оболочки и т. д. (рисунок 3). К полному обозначению эмитируемой рентгеновской линии относится еще информация о том, из какой оболочки происходит тот электрон, который заполняет образовавшуюся вакансию. При этом используют греческие буквы α , β , γ , ... с нумерацией 1, 2, 3, ... для установления различий между разными оболочками и подуровнями.

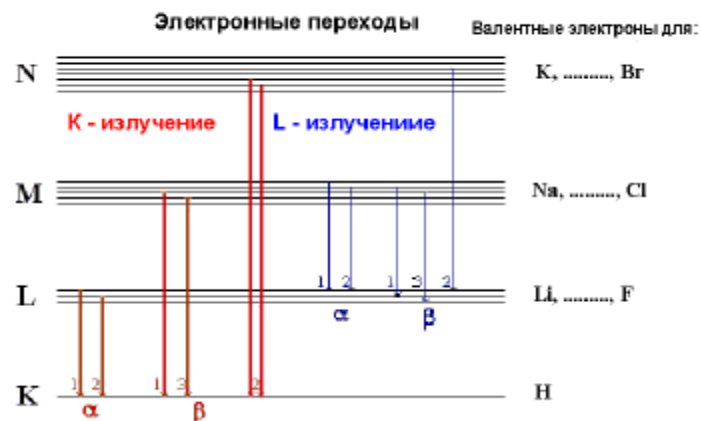


Рисунок 3 – Обозначение рентгеновских линий

Примеры:

$K\alpha_1$ электрон с LIII-подуровня в K-оболочке ($KA1$)

$K\alpha_2$ электрон с LII-подуровня в K-оболочке ($KA2$)

$K\alpha_{1,2}$ когда обе линии не могут быть разрешены спектрометром: $KA1,2$

$K\beta_1$ электрон с M-подуровня в K-оболочке ($KB1$)

$L\alpha_1$ электрон с M-подуровня в L-оболочке ($LA1$)

Чтобы вызвать рентгеновское излучение должен быть применен метод, при котором возможно удаление электронов с самых внутренних оболочек атома. К тому же внутренним электронам необходимо передать энергию большую, чем их энергия связи в атоме. Для этого существуют различные способы:

- Облучение элементарными частицами достаточной энергии (электроны, протоны, α -частицы, ...), которые при столкновительных процессах передают электронам оболочки энергию, необходимую для их удаления из атома.
- Облучение рентгеновскими или гамма-лучами радионуклидов.
- Облучение рентгеновскими лучами из **рентгеновской трубки**.

Применение рентгеновской трубки оказывается технически наиболее простым и наиболее безопасным с точки зрения защиты от радиации решением (рентгеновская трубка может быть выключена, а радионуклид нет).

Избыток энергии атом может испустить в виде фотона характеристического излучения. Поскольку энергии E_1 начального и E_2 конечного состояний атома квантованы, возникает излучение с частотой $\nu = (E_1 - E_2)/h$. Все возможные излучательные квантовые переходы атома из начального K-состояния образуют наиболее жёсткую (коротковолновую) K-серию. Аналогично образуются L-, M-, N-серии (рисунок 3).

В 1913 г. Г. Мозли экспериментально установил, что корень квадратный из частоты λ спектральной линии характеристического излучения элемента есть линейная функция его порядкового номера Z :

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - S_n}{n},$$

где R – постоянная Ридберга, S_n – постоянная экранирования, n – главное квантовое число. На диаграмме Мозли (рисунок 4) зависимость $\sqrt{\nu}$ от Z представляет собой ряд прямых (К-, L-, M- и т. д. серии, соответствующие значениям $n = 1, 2, 3, \dots$). Закон Мозли явился неопровержимым доказательством правильности размещения элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и содействовал выяснению физического смысла Z .

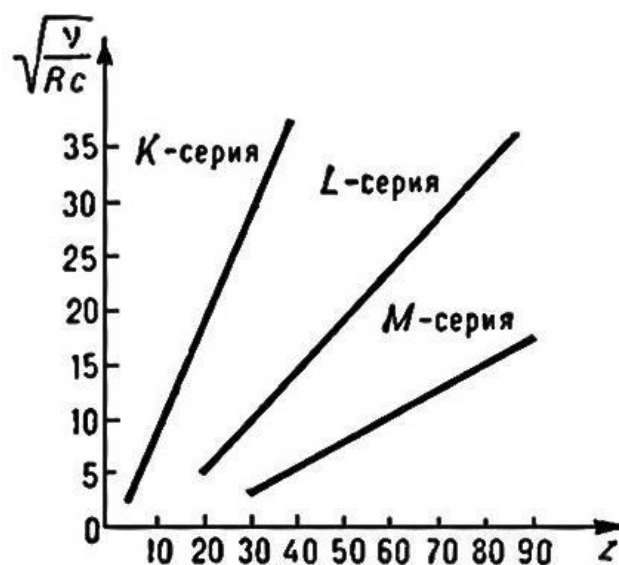


Рисунок 4 – Диаграмма Мозли для К-, L-, M-серий характеристического рентгеновского излучения

По оси абсцисс отложен порядковый номер элемента Z , по оси ординат – $\sqrt{\frac{\lambda}{Rc}}$ (c – скорость света).

В соответствии с Законом Мозли, характеристические рентгеновские спектры (р. с.) не обнаруживают периодических закономерностей, присущих оптическим спектрам. Это указывает на то, что проявляющиеся в характеристических рентгеновских спектрах внутренние электронные оболочки атомов всех элементов имеют аналогичное строение. Более поздние эксперименты выявили некоторые отклонения от линейной зависимости для переходных групп элементов, связанные с изменением порядка заполнения внешних электронных оболочек, а также для тяжёлых атомов, появляющиеся в результате релятивистских эффектов (условно объясняемых тем, что скорости внутренних сравнимы со скоростью света).

В зависимости от ряда факторов – от числа нуклонов в ядре (изотопический сдвиг), состояния внешних электронных оболочек (химический сдвиг) и пр. – положение спектральных линий на диаграмме Мозли может несколько изменяться. Изучение этих сдвигов позволяет получать детальные сведения об атоме.

Каждая серия характеристического р. с. возбуждается при прохождении бомбардирующими частицами определённой разности потенциалов.

Относительные интенсивности линий одной серии определяются вероятностями квантовых переходов и, следовательно, соответствующими правилами отбора. Кроме наиболее ярких линий дипольного электрического излучения, в характеристические р. с. могут быть обнаружены линии квадрупольного и октупольного электрических излучений и линии дипольного и квадрупольного магнитных излучений.

Качественный анализ выполняют по спектральному положению характеристических линий в спектре испускания исследуемого образца, его основой является закон Мозли; количественный анализ осуществляют по интенсивностям этих линий. Методами спектрального рентген флуоресцентного анализа могут быть определены все элементы с атомным номером $Z = 12$ (в некоторых случаях – и более лёгкие). Порог чувствительности метода в большинстве случаев $\sim 10^{-2}$ – 10^{-4} %, продолжительность его (вместе с подготовкой пробы) несколько мин.

1.4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1.4.1. Спектрофотометрический метод анализа

Спектрофотометрия – один из оптических методов анализа. К последним относится совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, сопровождающемся излучением, поглощением или отражением света определённой длины волны. Известно много различных видов электромагнитных излучений: γ -лучи, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое, видимое, инфракрасное, микроволновое и радиочастотное. Спектрофотометрия относится к группе методов молекулярного абсорбционного анализа. Молекулярный абсорбционный анализ основан на поглощении электромагнитного излучения молекулами или сложными ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Каждое вещество поглощает определенные (характерные только для него) длины волн, т. е. длина волны поглощаемого излучения индивидуальна для каждого вещества, и на этом основан качественный анализ по светопоглощению. При прохождении монохроматического пучка электромагнитного излучения через слой прозрачного вещества (газ, раствор или твердое тело), помещенного в кювету, часть этого излучения поглощается веществом, а часть

проходит через раствор. Экспериментально установлено, что доля поглощенного света прямо пропорциональна толщине слоя и концентрации поглощающего вещества. Эта зависимость описывается математическим выражением:

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

где I_0 и I – интенсивности потоков света, направленного на поглощающий раствор и прошедший через него; C – молярная концентрация раствора вещества, моль/дм³; l – толщина поглощающего слоя, см; ε – молярный коэффициент светопоглощения.

Эту зависимость называют основным законом светопоглощения (закон Бугера–Ламберта–Бера). Логарифмирование приведенного выше уравнения и изменение знаков на обратные приводит к выражению: $lg \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot l \cdot C$.

Величина $lg \frac{I_0}{I}$ является важнейшей характеристикой окрашенного раствора, и ее называют оптической плотностью, или светопоглощением (A). Таким образом, оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации раствора вещества и толщине поглощающего слоя. Это означает, что при одинаковой толщине слоя раствора и других равных условиях оптическая плотность раствора тем больше, чем выше концентрация в растворе окрашенного вещества. Графически зависимость оптической плотности от концентрации светопоглощающего вещества, если выполняется закон Бугера – Ламберта – Бера, выражается прямой, выходящей из начала координат. Данную зависимость называют градуировочным графиком и используют для определения концентрации. Эта зависимость соблюдается при выполнении определенных условий (работа с разбавленными растворами, монохроматичность светового потока и т. д.). Важным дополнением к основному закону светопоглощения является закон аддитивности оптических плотностей. В соответствии с этим законом оптическая плотность смеси веществ, подчиняющихся основному закону светопоглощения, равна сумме оптических плотностей, отвечающих поглощению каждого вещества в отдельности: $A_{см} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$.

Часто используют также величину, равную отношению интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый раствор, к интенсивности первоначального потока излучения и называемую пропусканием (T) раствора: $T = I/I_0$.

Между оптической плотностью раствора и пропусканием существует отношение $A = -lgT$, а если T выражают в процентах, то:

$$A = -lg(T/100) = 2 - lgT.$$

В спектрофотометрии используют избирательное поглощение молекулами вещества, полученного в результате предварительно проведенной химической реакции с определяемым компонентом (иногда без предварительного про-

ведения реакции, например, при определении веществ по собственному поглощению: MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ и т. д.).

Так, например, несмотря на то, что раствор соли меди (II) имеет собственную окраску, она недостаточно интенсивна для спектрофотометрического определения. Для перевода вещества в более интенсивно поглощающее соединение проводят фотометрическую реакцию – на раствор действуют избытком аммиака, в результате чего получается комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ интенсивно-синего цвета: $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Простейшими приборами для фотометрического анализа являются фотоэлектроколориметры, которые позволяют измерять величину светопоглощения (оптической плотности) или величину светопропускания растворов. Оптическая схема колориметра КФК-2 приведена на рисунке 5. Возможности современных измерительных приборов таковы, что позволяют измерять величину оптической плотности от 0.02 до 3.0. Однако для получения удовлетворительных по точности результатов значения измеряемой оптической плотности должны находиться в пределах $0.05 < A < 1.0$

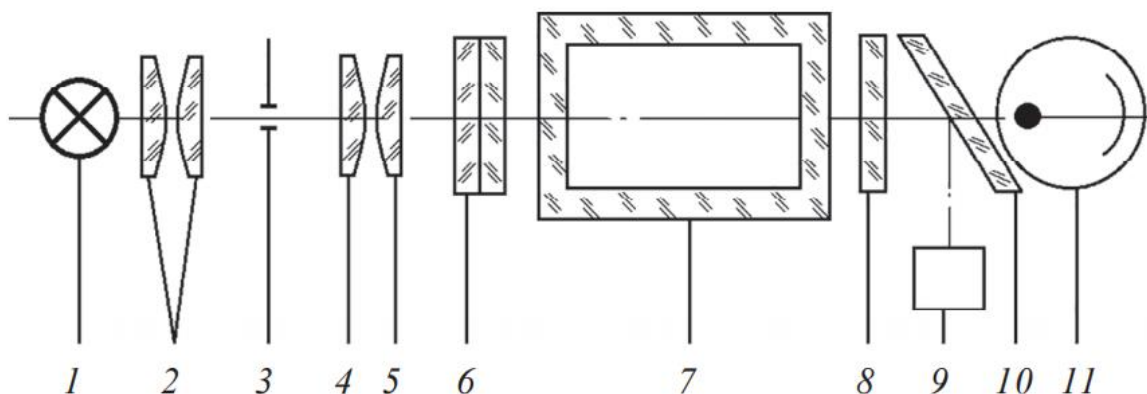


Рисунок 5 – Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-2:

1 – источник света; 2 – конденсор; 3 – диафрагма; 4, 5 – линзы объектива; 6 – светофильтр; 7 – кювета; 8 – защитное стекло; 9 – фотодиод (590–980 нм); 10 – пластинка, делящая световой поток на два; 11 – фотоэлемент (315–540 нм)

1.4.2. Хроматографический анализ

Хроматографический метод анализа предложен в 1903 г. русским физиологом и биохимиком Михаилом Семеновичем Цветом.

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на использовании сорбционных процессов в динамических условиях. В простейшем виде эти условия осуществляются при прохождении потока смеси газов, паров, жидкостей или растворенных веществ через колонку со слоем сорбента. Вследствие различной сорбируемости компонентов смеси происходит их разделение по длине колонки за счет многократного повторения сорбции, десорбции и других процессов. В любом из вариантов хроматографии ана-

лизируемые компоненты распределяются между подвижной и неподвижной фазами. Неподвижной фазой служит твердое вещество или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество – носитель.

Неподвижную фазу называют сорбентом. Подвижной фазой является жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу. Подвижная фаза в процессе хроматографирования непрерывно перемещается вдоль неподвижной фазы, так что частицы хроматографируемых веществ, переносимые вместе с подвижной фазой, могут многократно переходить из подвижной фазы в неподвижную и наоборот. Разделение веществ с помощью хроматографии основано на различном сродстве разделяемых компонентов к подвижной и неподвижной фазам. Различие в сродстве приводит к различию в скоростях движения частиц разделяемых веществ вместе с подвижной фазой и к их разделению.

Хроматография – современный и высокоэффективный метод, позволяющий быстро и надежно определять содержание отдельных компонентов в смесях, концентрировать и идентифицировать эти компоненты. Новейшими хроматографическими методами можно определять газообразные, жидкие и твердые вещества с молярной массой от единиц до 106 г/моль.

Хроматографические методы классифицируют по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз; механизму процесса разделения; по технике выполнения и по цели хроматографирования. По агрегатному состоянию среды для разделения смеси различают газовую, жидкостную и газожидкостную хроматографию.

Газовая хроматография включает газожидкостную и газотвердофазную, жидкостная – жидкостно-жидкостную, жидкостно-твердофазную и жидкостно-гелевую. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

По механизму разделения смесей выделяют следующие виды хроматографии:

- *адсорбционная хроматография* основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом;
- *распределительная хроматография* – на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;
- *ионообменная хроматография* – на разной способности веществ к ионному обмену;
- *эксклюзионная хроматография* – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ;
- *аффинная хроматография* – на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов;

– *осадочная хроматография* – на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;

– *адсорбционно-комплексобразовательная* на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента.

По технике выполнения различают:

– *колоночную хроматографию* – разделение проводится в специальных колонках;

– *плоскостную хроматографию* – разделение проводится на специальной бумаге (бумажная хроматография) или в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография).

По цели хроматографирования выделяют:

– *аналитическую хроматографию* – качественный и количественный анализ;

– *препаративную хроматографию* – для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей;

– *промышленную (производственную) хроматографию* – для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик).

В качественном анализе для разделения и обнаружения катионов и анионов часто используют плоскостную хроматографию (бумажную и тонкослойную) и ионный обмен в колонках. Бумажная и тонкослойная хроматографии отличаются простотой, экспрессностью, наглядностью разделения, простотой обнаружения хроматографических зон, возможностью анализировать малые количества веществ. Ионный обмен в колонках используют для отделения катионов от анионов в смесях сложного состава. Эта операция облегчает обнаружение как катионов, так и анионов, делает его более надежным, поскольку позволяет обнаруживать анионы в отсутствие тяжелых металлов, а катионы – в отсутствие таких анионов как силикат, борат, фосфат и других.

1.4.2.1. Бумажная хроматография как метод разделения и идентификации ионов

Бумажная хроматография – это вид метода распределительной хроматографии, в котором носителем неподвижного растворителя служит очищенная от примесей фильтровальная бумага.

Этот метод приобрел большое значение в исследовании белков, углеводов, жиров, антибиотиков, гормонов, каротиноидов, алкалоидов и многих других природных соединений.

Неподвижной фазой обычно является вода. Подвижной фазой служит органический растворитель или смесь органических жидкостей и воды в разных соотношениях. Подвижная и неподвижная фазы не должны смешиваться. Для

водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы применяются органические растворители, насыщенные водой, которая служит неподвижной фазой. Нерастворимые в воде вещества должны хроматографироваться водными растворами органических веществ, а неподвижной фазой являются неполярные органические растворители.

Подвижная фаза продвигается вдоль листа бумаги, главным образом за счет капиллярных сил.

Для количественной оценки подвижности вещества в хроматографической системе используют коэффициент подвижности R_f , равный отношению расстояния l , пройденного веществом, к расстоянию, пройденному растворителем L :

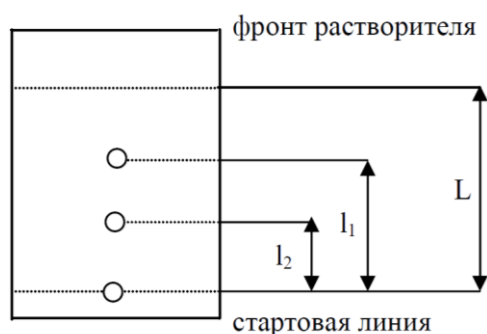


Рисунок 6 – Расчет коэффициент подвижности R_f

$$R_f = \frac{l}{L}$$

R_f можно определить экспериментально: на хроматограмме измеряют расстояние l от линии старта вещества до центра пятна (рисунок 6) и расстояние от линии старта до линии финиша растворителя – L .

Величина R_f характеризует положение зоны вещества на хроматограмме. Обычно коэффициент подвижности лежит в пределах $R_f = 0 - 1$. Оптимальное значение составляет 0,3–0,7.

Условия хроматографирования подбираются так, чтобы величина R_f отличалась от нуля и единицы. Для воспроизводимости и строго постоянных условий хроматографирования $R_f = const$. Разделение веществ практически возможно, если $R_{f(l)} - R_{f(u)} \geq 0,1$ фронт растворителя.

На подвижность вещества в условиях хроматографии на бумаге влияет не только коэффициент распределения ($D = C_s/C_m$, где C_m и C_s – концентрации вещества в подвижной и неподвижной фазах соответственно), но и взаимодействие их с волокнами бумаги, характеристика бумаги и условие проведение эксперимента. Для получения хроматограммы лист бумаги после нанесения пробы помещают в хроматографическую камеру с подвижной фазой. Раствори-

тель под действием капиллярных сил продвигается по бумаге, разделяя пробу на отдельные компоненты.

В зависимости от направления движения растворителя различают:

- нисходящую бумажную хроматографию (поток движется сверху вниз)
- восходящую бумажную хроматографию (поток движется снизу вверх);
- радиальную бумажную хроматографию (движение начинается из пятна – места нанесения капли).

В первых двух случаях компоненты смеси после хроматографирования располагаются в виде отдельных пятен; в последнем случае – в виде концентрических колец.

Метод бумажной хроматографии характеризуется высокой чувствительностью (можно определить 10–20 мкг вещества с точностью 5–7 %).

Недостатками метода является: возможность работать только с малыми количествами вещества, так как при больших его количествах пятна на хроматограмме получаются расплывчатыми и с растянутыми «хвостами»; по сравнению с тонкослойной хроматографией: разделение происходит медленнее, слой сорбента неустойчив к агрессивным реактивам.

2. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ВЫПОЛНЕНИЮ

2.1. Оформление и выбор варианта контрольной работы

Вариант контрольных работ выбирается по двум последним цифрам шифра, приведенного в зачетной книжке.

Контрольные работы должны быть выполнены до начала экзаменационной сессии.

При выполнении контрольных работ необходимо соблюдать правила:

1. Работа выполняется в школьной тетради, на обложке которой указывается название дисциплины, факультет, курс, шифр, фамилия, имя и отчество студента и его домашний адрес;

2. Указывается номер варианта и выписываются последовательно номера заданий по своему варианту.

3. Условия задач и вопросы записываются полностью перед ее решением;

4. Для замечаний рецензента на каждой пронумерованной странице надо оставлять поля.

5. Нумерация вопросов должна соответствовать их порядку в контрольном задании.

6. Контрольная работа подписывается студентом с указанием даты выполнения. В конце следует перечислить используемую литературу.

7. Если контрольная работа выполнена правильно, то студент допускается к защите работы. В противном случае после письменного исправления ошибок работа должна быть представлена на рецензию вторично.

8. Следует обратить внимание на то, что контрольная работа, выполненная не по своему варианту, не рецензируется.

9. Защита контрольных работ производится в часы консультаций кафедры химии.

10. Обратите внимание, что ряд заданий являются типовыми, т. е. каждые десять задач в этом случае имеют одинаковое условие, которое требуется выполнить применительно к индивидуальному заданию.

2.2. Методические указания по выполнению контрольной работы

Контрольная работа

Для выполнения *заданий с № 1 по 10* контрольной работы № 1 следует изучить основные понятия и законы химии. *Задания с № 11 по 18* касаются строения атома, периодического закона Д. И. Менделеева, химической связи и строения молекул. *Задания с № 19 по 33* посвящены основным закономерностям протекания химических реакций, термодинамике, химической кинетике, равновесию, принципу Ле-Шателье. Тема «Растворы» является важной и наиболее востребованной в практическом плане. *Задания с № 34 по 81* посвящены этому разделу. При выполнении данных заданий необходимо повторить и усвоить основные способы выражения концентраций растворов, понятие водородного показателя (рН), повторить теорию электролитической диссоциации. *Задания с № 82 по 84* касаются окислительно-восстановительных процессов, посмотрите разобранные примеры в методичке или учебниках. *Задания с № 85 по 87* – о номенклатуре комплексных соединений, с этой темой также связаны *задания с № 88 по 95*, касающиеся понятия жесткости воды и ее определения. Примеры решения задач приведены в данных методических указаниях. *Задания с № 96 по 100* посвящены основным свойствам элементов, их необходимо выполнять, работая с учебниками, материалами лекций и информацией из Интернета, внимательно конспектируя. В ответе представлять только самое главное, отражающее содержание вопроса.

Контрольная работа
Варианты контрольных заданий

Таблица 7

Предпоследняя цифра номера студенческого билета	Последняя цифра номера студенческого билета									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	1,17,21,38, 42,59,65,73, 84, 96	1,11,24,31, 44,51,61,71, 81,91	2,12,21,32, 42,52,62, 72,82,92	3,13,23,33, 43,53,63, 73,83,93	4,14,24,34, 41,54,64, 74,84,94	5,15,25,35, 45,55,65, 75,85,95	3,15,29,36, 46,56,67, 76,86,96	1,16,27,37, 47,57,67, 77,87,97	4,18,28,38, 48,58,68, 78,80,98	5,19,29,39, 49,59,69, 79,89,99
1	5,20,30,40, 50,60,70, 75,88,100	1,12,23,34, 45,56,67, 78,89,100	2,13,24,35, 46,57,68, 79,90,91	3,14,25,36, 47,58,69, 80,81,92	4,15,26,37, 48,59,70, 71,82,93	5,16,27,38, 49,60,61, 72,83,94	2,17,28,39, 50,51,62, 73,84,95	3,18,29,40, 41,52,63, 74,85,96	7,19,30,31, 42,53,64, 75,86,97	8,20,26,32, 43,54,65, 76,87,98
2	2,11,22,33, 44,55,66, 77,88,99	1,20,29,38, 47,56,65, 74,83,92	2,11,30,39, 48,57,66, 75,84,93	3,12,21,40, 49,58,67, 76,85,94	4,13,22,31, 50,59,68, 77,86,95	5,14,23,32, 41,60,69, 78,87,96	3,15,24,33, 45,51,70, 79,88,97	7,16,25,34, 43,52,63, 80,89,98	1,17,26,35, 44,53,62, 71,90,99	9,18,27,36, 45,54,63, 72,91,100
3	4,19,28,37, 46,55,64, 73,82,91	1,13,25,37, 49,51,63, 75,87,99	2,14,26,38, 50,52,64, 76, 88,100	3,15,27,39, 42,54,66, 78,90,92	4,16,28,40, 41,53,65, 77,89,91	5,17,29,31, 43,55,67, 77,89,91	4,18,30,32, 44,56,68, 80,82,94	2,19,21,33, 45,57,69, 71,83,95	5,20,22,34, 46,58,70, 72,84,96	8,12,23,36, 48,60,62, 74,86,98
4	4,11,23,35, 47,58,70, 79,87,95	1,11,23,35, 47,58,70, 79,87,95	2,12,24,36, 48,60,70, 78,86,94	3,13,25,38, 49,59,68, 77,85,93	4,14,27,40, 50,59,67, 74,81,91	5,15,28,39, 46,53,61, 72,82,96	2,16,29,31, 44,57,69, 80,88,92	4,17,30,34, 45,60,62, 73,80,97	3,18,26,34, 41,54,64, 71,84,98	5,19,24,33, 42,55,65, 80,83,99
5	3,20,22,37,4 3,51,64,75, 90,100	1,14,27,40, 47,52,63, 76,83,91	2,15,28,39, 46,51,64, 77,81,94	3,16,29,32, 50,52,66, 79,86,92	4,17,30,31, 45,58,70, 73,82,98	5,16,21,36, 49,53,61, 74,90,100	2,19,24,37, 41,56,69, 80,84,95	1,20,22,33, 42,56,62, 71,85,96	5,11,23,34, 48,54,68, 75,89,97	1,12,23,35, 43,57,63, 76,88,99

Окончание таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
6	8,13,26,38, 44,60,65, 78,87,100	1,15,29,33, 46,59,62, 75,88,91	2,16,30,34, 47,60,63, 76,89,92	3,17,21, 35,48,51, 64,77,90,93	4,18,22,36, 44,52,65, 78,81,94	5,19,24,37, 50,53,67, 79,82,95	1,20,25,38, 41,54,67,71, 83,96	2,11,26,39, 43,56,69, 71,84,97	6,12,27,40, 47,53,67,72, 85,98	4,13,28,39, 48,54,65, 73,86,99
7	7,14,23,31, 42,58,70, 74,87,100	1,16,30,34, 48,56,69, 74,83,94	2,18,21,31, 44,50,64, 71,84,91	3,19,22,35, 47,59,62, 77,82,92	4,11,24,38, 42,57,63, 72,88,93	5,20,23, 37,41,54, 6378,81,99	6,12,29,33, 48,52,68,73, 89,95	7,13,28,32, 49,53,61, 75,85,96	8,14,27,36, 44,58,65,80, 86,100	9,15,23,40, 43,54,66, 79,83,98
8	2,17,26,39, 43,55,67,76, 90,97	1,17,21,36, 42,54,67, 73,86,91	2,19,22,33, 49,51,64, 80,85,93	3,20,27,34, 50,56,62, 78,83,96	4,11,25,40, 44,55,68, 74,87,92	5,12,26,31, 47,59,63, 77, 90,95	6,13,28,32, 48,60,61,75, 88,99	7,14,29,35, 43,52,65, 79,81,94	8,15,24,37, 41,53,70,72, 89,97	9,16,25,38, 45,55,66, 71,81,98
9	10,18,30,39, 46,58,69,76, 84,98	1,18,22,39, 43,60,66, 74,85,97	2,19,23,40, 44,51,67, 75,86,98	3,20,24,31, 45,52,68, 76,87,99	4,11,25,32, 46,53,69, 77,88,100	5,12,26,33, 47,54,70, 78,89,91	6,13,27,34, 48,55,61,79, 90,92	7,14,28,35, 49,56,62, 80,81,93	8,15,29,36, 50,57,63,71, 82,94	9,16,30,37, 41,53,64, 72,83,96

Оформление титульного листа контрольной работы:

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт агроинженерии и пищевых систем
Кафедра химии

Контрольная работа
допущена к защите:
должность (звание), ученая степень
_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Контрольная работа
защищена
должность (звание), ученая степень
_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Контрольная работа
по дисциплине
«ХИМИЯ»

Шифр студента _____
Вариант № _____

Работу выполнил:
студент гр. _____
_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Калининград - 20__

Контрольные задания приведены в приложении.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Семестр 1

Основная

1. Князев, Д. А. Неорганическая химия: учебник для вузов / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. – Москва: Дрофа, 2005. – 591 с.
2. Гуров, А. А. Химия / А. А. Гуров, Ф. З. Бадаев, Л. П. Овчаренко. – Москва: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007. – 784 с.

Дополнительная

3. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: учебник / Я. А. Угай. – Москва: Высшая школа, 2004. – 527с.
4. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – Москва: Высшая школа, 2002. – 558с.
5. Глинка, Н. Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. – 29-е изд. – Москва: Интеграл-Пресс, 2001. – 728 с.
6. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – Москва: Интеграл-Пресс, 2001. – 240 с.
7. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Ленинград: Химия, 1978. – 392 с.

Семестр 2

Основная

1. Иванов, В. Г. Органическая химия: учебник / В. Г. Иванов, В. А. Горленко, О. Н. Гева. – Москва: Издательский центр «Академия», 2012. – 560 с.

Дополнительная

2. Артёменко, А. И. Органическая химия: учебник / А. И. Артёменко. – Москва: Высшая школа, 2003. – 605 с.
3. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник / И. И. Грандберг. – 6-е изд., стер. – Москва: Дрофа, 2004. – 672 с.
4. Петров, А. А. Органическая химия: учебник для студентов хим.-технолог. вузов / А. А. Петров, А. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – Санкт-Петербург: Иван Федоров, 2002. – 622 с.
5. Биохимия растительного сырья: учебник / под ред В. Г. Щербакова; соавт. В. Г. Лобанов, Т. Н Прудникова. – Москва: Колос, 1999. – 376 с.
6. Хельвинкель, Д. Систематическая номенклатура органических соединений / Д. Хельвинкель / пер. с англ. В. М. Демьянович, И. Н. Шишкина. – 2-е изд. – Москва: Бинوم. Лаборатория знаний, 2014. – 235 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Контрольная работа

Задания

1–20. По данным вычислить молярную концентрацию степень диссоциации, рН и рОН раствора слабого электролита. Плотность раствора принять за единицу:

Номер задачи	Вещество	Массовая доля растворенного вещества, %	Константа ионизации, К
1	HCOOH	1,0	$1,8 \cdot 10^{-4}$
2	NH ₄ OH	2,0	$1,79 \cdot 10^{-5}$
3	HBO ₂	0,5	$7,5 \cdot 10^{-10}$
4	C ₆ H ₅ COOH	0,6	$6,3 \cdot 10^{-5}$
5	HCN	0,5	$5,0 \cdot 10^{-10}$
6	HJO	1,0	$2,3 \cdot 10^{-11}$
7	HNO ₂	0,8	$6,9 \cdot 10^{-4}$
8	NH ₂ OH + H ₂ O	1,0	$9,6 \cdot 10^{-9}$
9	CH ₃ COOH	2,0	$1,75 \cdot 10^{-5}$
10	NH ₂ CH ₃ COOH	0,5	$1,7 \cdot 10^{-10}$
11	NH ₄ OH	1,5	$1,79 \cdot 10^{-5}$
12	HF	0,5	$6,2 \cdot 10^{-4}$
13	HClO	0,7	$2,9 \cdot 10^{-8}$
14	HCN	1,0	$5,0 \cdot 10^{-10}$
15	HBrO	1,5	$2,5 \cdot 10^{-9}$
16	N ₃ H	0,6	$2,6 \cdot 10^{-5}$
17	Pb(OH) ₂	0,9	$9,6 \cdot 10^{-4}$ (I ступ)
18	NaSO ₂	0,5	$6,0 \cdot 10^{-10}$
19	N ₂ H ₄ +H ₂ O	0,4	$9,8 \cdot 10^{-7}$
20	C ₆ H ₅ NH ₂ +H ₂ O	0,6	$4,2 \cdot 10^{-10}$

21–40. Вычислить ионную силу раствора и коэффициенты активности ионов в растворах, содержащих электролиты указанных концентраций. Концентрация дана в моль*л⁻¹ или в массовых долях (%).

21. 0,3 % H₃PO₄ + 0,1 М HCl
22. 0,05М KCl + 0,01 % HCl
23. 0,1М CuSO₄ + 0,5 % H₂SO₄
24. 0,1М AlCl₃ + 0,5 % HCl
25. 0,5М NH₄Cl + 1 % KCl
26. 0,03 % H₂SO₄ + 0,05 Na₂SO₄
27. 0,7 % CuSO₄ + 0,1М K₂SO₄
28. 0,3 % BaCl₂ + 0,06М HCl

29. 0,1 NaCl + 0,7M KCl
30. 0,3 % H₂SO₄ + 0,5M HCl
31. 0,5M AgNO₃ + 1,0 % HNO₃
32. 0,3M Al₂(SO₄)₃ + 0,5 % H₂SO₄
33. 1,2 % Ba(NO₃)₂ + 0,1M KNO₃
34. 0,01M K₃PO₄ + 0,1 % KCl
35. 0,05M AlCl₃ + 0,5 % HCl
36. 0,1M CH₃COOK + 1,0 % KCl
37. 0,05M K₂SO₄ + 1,0 % KCl
38. 0,05M KMnO₄ + 0,8 % H₂SO₄
39. 0,1M CaCl₂ + 0,5 % KCl
40. 0,5 % Mg(NO₃)₂ + 0,1M HNO₃

41–60. Вычислить pH буферного раствора, полученного растворением 1 л воды компонентов А и В. Значение $K_{дис}$ слабых электролитов взять из справочника. Привести примеры использования буферных растворов в аналитической химии.

Номер задачи	Компонент А и его масса, г.		Компонент В и его масса, г.	
41	H ₂ C ₂ O ₄	4,05	NaOH	1,35
42	CH ₃ COOH	2,50	CH ₃ COONa	3,40
43	HCOOH	5,48	NaOH	2,80
44	H ₃ PO ₄	4,53	KOH	1,25
45	NH ₄ OH	3,85	NH ₄ Cl	0,95
46	HCOOH	2,47	HCOOK	2,54
47	H ₂ C ₂ O ₄ 2H ₂ O	5,35	KOH	1,49
48	CH ₃ COOH	4,75	NaOH	1,80
49	NH ₄ OH	2,35	NH ₄ Cl	5,55
50	NH ₄ Cl	6,23	KOH	1,53
51	KH ₂ PO ₄	2,95	Na ₂ HPO ₄	3,05
52	HCOOH	3,86	HCOONa	2,95
53	CH ₃ COOH	2,36	CH ₃ COOH	4,28
54	NH ₄ Cl	4,29	NaOH	1,20
55	NH ₄ OH	1,43	NH ₄ Cl	1,39
56	CH ₃ COOH	5,83	KOH	1,95
57	H ₃ BO ₃	2,73	NaOH	0,98
58	H ₃ PO ₄	4,15	KOH	1,43
59	HCOOH	1,98	HCOONa	2,49
60	NH ₄ OH	3,45	NH ₄ Cl	3,45

61–80. Написать уравнение реакции гидролиза соли в ионно-молекулярной форме. Указать, какими способами можно усилить гидролиз данной соли. Вычислите константу, степень гидролиза и pH в растворе соли. Концентрация дана в моль л⁻¹ или в массовых долях (%). Привести примеры использования гидролиза в аналитической химии:

Номер задачи	Соль и ее концентрация	Константа диссоциации
61	NaCN 1,0 %	$K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$
62	NaHS 0,10M	$K_{\text{H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8}$ $K_{\text{HS}^-} = 1,3 \cdot 10^{-13}$
63	CH ₃ COONa 0,20M	$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$
64	NaHCO ₃ 0,9 %	$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_{\text{HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$
65	NH ₄ Cl 0,25M	$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$
66	(NH ₄) ₂ S 0,10M	$K_{\text{HS}^-} = 1,3 \cdot 10^{-13}$ $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$
67	NaH ₂ PO ₄ 0,10M	$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$
68	KCN 0,2M	$K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$
69	CH ₃ COONH ₄ 0,10M	$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$
70	NH ₄ CN 0,10M	$K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$ $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$
71	Na ₂ S 0,05M	$K_{\text{HS}^-} = 1,30 \cdot 10^{-13}$
72	CH ₃ COOK 0,05M	$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$
73	HCOONa 0,10M	$K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$
74	NH ₄ Cl 0,75 %	$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$
75	NaCN 0,6 %	$K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$
76	HCOONH ₄ 0,10M	$K_{\text{HCOOH}} = 1,80 \cdot 10^{-4}$ $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$
77	NH ₄ BN 0,90 %	$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$
78	NaHCO ₃ 0,15M	$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_{\text{HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$
79	NH ₄ CN 0,5 %	$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ $K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$
80	HCOOK 0,8 %	$K_{\text{HCOOH}} = 1,80 \cdot 10^{-4}$

81–100. По величине произведения растворимости вычислить растворимость малорастворимого электролита в его насыщенном водном растворе и в присутствии сильного электролита с учетом коэффициентов активности ионов. Концентрация дана в моль л⁻¹ или в массовых долях (%).

Номер задачи	Малорастворимое вещество	ПР	Сильный электролит	Концентрация
81	Co(OH) ₂	2,0·10 ⁻¹⁶	CoCl ₂	0,01M
82	CuS	6,3·10 ⁻³⁶	CuSO	2 %
83	AgCl	1,78·10 ⁻¹⁰	NaCl	0,05M
84	BaSO ₄	1,1·10 ⁻¹⁰	Na ₂ SO ₄	0,02н
85	Cu(OH) ₂	2,2·10 ⁻²⁰	CuSO ₄	0,04M
86	CdCO ₃	1,0·10 ⁻¹²	CdCl ₂	0,1M
87	MnS	2,5·10 ⁻¹³	Mn(NO ₃) ₂	0,9 %
88	AgBr	5,3·10 ⁻¹³	KBr	0,02M
89	Fe(OH) ₂	3·10 ⁻¹⁶	NaOH	1,5 %
90	PbCrO ₄	1,8·10 ⁻¹⁴	K ₂ CrO ₄	0,03M
91	AgCN	1,4·10 ⁻¹⁶	AgNO ₃	0,1M
92	Mg(OH) ₂	7,1·10 ⁻¹²	MgCl ₂	3,0 %
93	PbS	2,5·10 ⁻²⁷	Pb(NO ₃) ₂	0,1M
94	Pb ₃ (PO ₄) ₂	7,9·10 ⁻⁴³	Na ₃ PO ₄	0,2M
95	Co(OH) ₃	4,0·10 ⁻⁴⁵	KOH	2,0 %
96	Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0·10 ⁻²⁹	Ca(NO ₃) ₂	2,5 %
97	Ag ₃ PO ₄	1,3·10 ⁻²⁰	AgNO ₃	2,5 %
98	BiPO ₄	1,3·10 ⁻²³	K ₃ PO ₄	0,05M
99	CuCNS	4,8·10 ⁻¹⁵	CuSO ₄	0,5M
100	Mn(ON) ₃	1,0·10 ⁻³⁶	NaOH	0,3M

101–107. Можно ли действием K₂Cr₂O₇ в кислой среде окислить:

101. Mn²⁺ до MnO⁴⁺

102. BN⁻ до Bn₂

103. H₂SO₃ до SO₄²⁻

104. Fe²⁺ до Fe³⁺

105. H₂S до S

106 Sn²⁺ до Sn⁴⁺

107. Cl⁻ до Cl₂

Ответ обосновать, если процесс возможен, написать уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионно-молекулярном виде.

108–115. Можно ли действием KMnO₄ в кислой среде окислить:

108. P до H₃PO₃

109. J^- до JO_3^-
 110. Mn^{2+} до MnO_2
 111. NH_4^+ до N_2
 112. H_2Se до Se
 113. S^{2-} до S
 114. NO до NO_3^-
 115. Ni(ON)_2 до NiO_2

Ответ обосновать, если процесс возможен, написать уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионно-молекулярном виде.

116–130. Вычислить равновесный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары в водном растворе. Написать схему электродного процесса.

Номер задачи	Окислитель и его концентрация, моль/л	Восстановитель и его концентрация, моль/л	Дополнительные условия	Стандартный электродный потенциал
116	$\text{HNO}_3 = 0,5$	$\text{HNO}_2 = 0,05$	$\text{pH} = 2$	+0,93
117	$\text{BrO}_3^- = 0,02$	$\text{BrO}^- = 0,03$	$\text{pH} = 7,5$	+0,54
118	$\text{MnO}_4^- = 1,0$	$\text{Mn}^{2+} = 0,4$	$\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$ моль/л	+1,51
119	MnO_2 тв.	$\text{Mn}^{2+} = 0,8$	$\text{pH} = 4$	+1,23
120	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} = 0,3$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-} = 0,5$	-	-0,82
121	$\text{HNO}_2 = 0,2$	$\text{NH}_4^+ = 0,5$	$\text{C}(\text{H}^+) = 1,2$ моль/л	+0,86
122	PbO_2 тв.	$\text{Pb}^{2+} = 0,1$	$\text{C}(\text{H}^+) = 0,5$ моль/л	+1,45
123	$\text{SO}_4^{2-} = 0,2$	$\text{H}_2\text{S} = 0,1$	$\text{pH} = 3$	+0,30
124	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 0,1$	Ag тв.	-	-0,31
125	$\text{ClO}_4^- = 0,2$	ClO_3^-	$\text{C}(\text{H}^+) = 0,5$ моль/л	+1,19
126	$\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,1$	$\text{H}_3\text{PO}_3 = 0,05$	$\text{pH} = 5$	-0,28
127	$\text{HClO}_2 = 0,06$	$\text{Cl}^- = 0,2$	HCl , масс. доля 0,5 %	+1,57
128	$\text{H}_2\text{CO}_3 = 0,02$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0,1$	$\text{pH} = 6$	-0,39
129	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1,0$	$\text{Cr}^{3+} = 2$	H_2O_4 масс. доля 5 %	+1,33
130	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 0,5$	Cr тв.	$\text{pH} = 2$	+0,29

131–155. Написать уравнение диссоциации комплексного иона и выражение константы нестойкости. Вычислить концентрацию иона комплексообразователя в растворе, содержащем в 1 л. 0,1 моля комплексной соли и концентрацию осадителя, с помощью которого можно разрушить комплексный ион. Константы нестойкости приведены для случая полной диссоциации комплексных ионов.

Номер задачи	Комплексный ион и его константа нестойкости		Малорастворимое вещество и его произведение растворимости	
	131	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$K=2,1 \cdot 10^{-13}$	CuS
132	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$K=1,0 \cdot 10^{-21}$	HgS	$\text{ПР}=1,6 \cdot 10^{-52}$
133	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$K=1,4 \cdot 10^{-20}$	Ag_2CO_3	$\text{ПР}=6,2 \cdot 10^{-12}$
134	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$K=3,5 \cdot 10^{-10}$	ZnCO_3	$\text{ПР}=1,5 \cdot 10^{-11}$
135	$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$K=2,7 \cdot 10^{-8}$	AgCl	$\text{ПР}=1,8 \cdot 10^{-10}$
136	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$K=1,0 \cdot 10^{-27}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{ПР}=4,8 \cdot 10^{-16}$
137	$[\text{CdJ}_4]^{2-}$	$K=8,0 \cdot 10^{-7}$	CdCO_3	$\text{ПР}=5,2 \cdot 10^{-12}$
138	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$K=2,0 \cdot 10^{-17}$	ZnS	$\text{ПР}=8,0 \cdot 10^{-26}$
139	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$K=7,8 \cdot 10^{-8}$	CdS	$\text{ПР}=7,9 \cdot 10^{-27}$
140	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$K=1,3 \cdot 10^{-17}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{ПР}=5,9 \cdot 10^{-15}$
141	$[\text{HgJ}_4]^{2-}$	$K=5,0 \cdot 10^{-31}$	HgS	$\text{ПР}=1,6 \cdot 10^{-52}$
142	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^+$	$K=1,1 \cdot 10^{-8}$	NiC_2O_4	$\text{ПР}=4,0 \cdot 10^{-10}$
143	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$K=9,3 \cdot 10^{-8}$	AgBr	$\text{ПР}=6,0 \cdot 10^{-13}$
144	$[\text{AlF}_4]^-$	$K=1,8 \cdot 10^{-18}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{ПР}=1 \cdot 10^{-32}$
145	$[\text{BiBr}_6]^{3-}$	$K=3,5 \cdot 10^{-9}$	BiI_3	$\text{ПР}=8,1 \cdot 10^{-19}$
146	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$K=3,0 \cdot 10^{-16}$	NiC_2O_4	$\text{ПР}=4 \cdot 10^{-10}$
147	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$K=1,0 \cdot 10^{-13}$	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{ПР}=4 \cdot 10^{-12}$
148	$\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$	$K=1,2 \cdot 10^{-22}$	HgS	$\text{ПР}=1,6 \cdot 10^{-52}$
149	$[\text{FeF}_2]^+$	$K=5,0 \cdot 10^{-10}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{ПР}=3,8 \cdot 10^{-38}$
150	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$K=8,5 \cdot 10^{-16}$	HgS	$\text{ПР}=1,6 \cdot 10^{-52}$
151	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$K=1,2 \cdot 10^{-16}$	FePO	$\text{ПР}=1,3 \cdot 10^{-22}$
152	$[\text{CrF}_2]^+$	$K=1,5 \cdot 10^{-8}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{ПР}=6,7 \cdot 10^{-31}$
153	$[\text{CuJ}_2]^-$	$K=1,7 \cdot 10^{-9}$	Cu_2S	$\text{ПР}=2,5 \cdot 10^{-48}$
154	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$K=1,9 \cdot 10^{-9}$	NiS	$\text{ПР}=3,2 \cdot 10^{-19}$
155	$[\text{BiBr}_4]^-$	$K=1,5 \cdot 10^{-8}$	BiI_3	$\text{ПР}=8,1 \cdot 10^{-19}$

156–165. Вычислить массовую долю определяемого вещества (%) в исследуемом образце по массе весовой формы.

Номер задачи	Исследуемый образец и его навеска, г	Определяемое вещество	Весовая форма и ее масса, г
156	Технический NaCl 0,2558	NaCl	AgCl 0,6045
157	Желатин пищевой 0,81149	Ca	CaSO_4 0,0201
158	Сплав 0,6045	Pb	PbMoO_4 0,2378
159	Глина 0,2143	Al	Al_2O_3 0,1935
160	Крахмал 0,3885	P	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ 0,0167
161	Сплав 0,2049	Fe	Fe_2O_3 0,2113
162	Медная руда 0,5126	Cu	CuO 0,02545
163	Технический CaCl_2 1,4	CaCl_2	CaCO_3 0,4045
164	Сплав 0,1543	Al	AlPO_4 0,2147
165	Мука пшеничная Ic 0,9562	K	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 0,0105

166–175. Вычислить влажность и массовые доли определяемых веществ в сухой пробе по данным анализа влажного образца.

Номер задачи	Исследуемое вещество, его навеска, г		Масса высушенного вещества	Данные анализа определяемых компонентов, массовые доли, %			
166	Глина	0,3548	0,3295	CaO	18,95	MO	5,17
167	Технический NaCl	0,2475	0,2408	NaCl	93,77	MgCl ₂	1,25
168	Уголь	0,5549	0,5012	Зола	19,30	Кокс	60,51
169	Руда	0,4845	0,4293	Cu	5,95	Zu	0,93
170	Технический CaCl ₂	0,4105	0,3846	CaCl ₂	95,56	CaSO ₄	0,1
171	Доломит	0,3845	0,3792	(CaCO ₃ + MgCO ₃)			89,55
172	Скумбрия	0,6323	0,2055	Ca	0,087	PO	0,278
173	Мука I с	0,4126	0,3548	Белки	10,60	Жиры	1,25
174	Желатин пищевой	0,3273	0,2945	Зола	1,72	Ca	0,72
175	Яичный порошок	0,3255	0,3027	Na	0,525	K	0,488

176–185. Вычислить аналитический множитель (фактор пересчета) и навеску анализируемого образца, содержащего индифферентные примеси, для получения определенной массы весовой формы при гравиметрическом анализе.

Номер задачи	Анализируемый образец	Определяемое вещество	Примесь, массовая доля % по массе	Весовая форма	Масса весовой формы, г
176	MgCl ₂ KCl 6H ₂ O	Mg	15,0	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,120
177	Сплав серебра	Ag	25,0	AgCl	0,150
178	FeO Cr ₂ O ₃	Fe	20,0	Fe ₂ O ₃	0,20
179	Ca(SiO ₃) ₂	Ca	18,0	CaCH ₂ O ₄	0,140
180	Технический NaCl	Cl	8,0	AgCl	0,10
181	FeO Fe ₂ O ₃	Fe	12,0	Fe ₂ O ₃	0,250
182	Раствор H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	30,0	BaSO ₄	0,350
183	Ca ₃ (PO ₄) ₂	CaO	3,0	CaO	0,180
184	Бронза	Zn	85,0	Zn ₂ P ₂ O ₇	0,150
185	Технический CaCl ₂	Ca	2,5	CaO	0,290

186–195. Вычислить объем раствора определенной концентрации, необходимый для осаждения ионов из навески исследуемого вещества. Концентрация дана в моль л⁻¹ или массовых долях (%).

Номер задачи	Раствор-осадитель и его концентрация		Осаждаемый ион	Исследуемое вещество и его навеска, г	
186	AgNO ₃	0,050M	Cl ⁻	NaCl	0,1350
187	Ba(NO ₃) ₂	1,0 %	SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	0,250
188	NH ₄ SCN	0,50 %	Cu ²⁺	CuSO ₄	0,120
189	NH ₄ OH	1,50M	Fe ³⁺	FeCl ₃	0,190

Номер задачи	Раствор-осадитель и его концентрация	Осаждаемый ион	Исследуемое вещество и его навеска, г
190	Pb(NO ₃) ₂ 0,50M	MoO ₄ ²⁻	(NH ₄) ₂ MoO ₄ 0,120
191	Na ₂ S 0,10M	Cu ²⁺	CuSO ₄ 0,130
192	Na ₂ C ₂ O ₄ 0,25 %	Ca ²⁺	CaCl ₂ 0,480
193	NaOH 1,50 %	Al ³⁺	Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,350
194	KSCN 0,250M	Ag ⁺	AgNO ₃ 0,120
195	K ₂ SO ₄ 0,30 %	Ba ²⁺	BaCl ₂ 0,140

196–205. Вычислить навеску исследуемого вещества, содержащего по массе % индифферентных примесей, чтобы получить 0,20 г весовой массы.

Номер задачи	Исследуемое вещество	Массовая доля примесей, %	Весовая форма
196	Al ₂ (SO ₄) ₃	17,50	Al(C ₉ H ₆ ON) ₃ (оксихинолит)
197	CaCl ₂ · 6H ₂ O	5,65	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O
198	K ₂ Cr ₂ O ₇	1,48	BaCrO ₄
199	Боксит (Al ₂ O ₃)	80,0	HPO ₄
200	Феррованадий	57,1	V ₂ O ₃ (C ₉ H ₆ ON) ₄ (оксихинолят)
201	Na ₂ SO ₄	1,5	BaSO ₄
202	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	3,50	Al ₂ O ₃
203	NaCl технический	2,5	AgCl
204	Ферромolibден	43,5	PbMoO ₄
205	MgCl ₂ 6H ₂ O	0,9	Mg ₂ P ₂ O ₇

206–220. Вычислить молярную концентрацию эквивалента, нормальность, приготовленного разбавлением раствора. Значение массовой доли (%) исходного раствора взять из справочника.

Номер задачи	Исходный раствор			Объем приготовленного раствора, мл
	вещество	плотность	объем, мл	
206	HNO ₃	1,060	10,0	1500
207	H ₂ SO ₄	1,145	25,0	1000
208	HCl	1,115	20,0	1000
209	H ₃ PO ₄	1,250	75,0	5000
210	CH ₃ COOH	1,015	50,0	4000
211	KOH	1,095	20,0	2000
212	NaOH	1,240	10,0	1500
213	NH ₄ OH	0,962	100,0	600
214	H ₂ SO ₄	1,605	10,0	1500
215	KOH	1,190	250,0	6500
216	HNO ₃	1,385	25,0	3000
217	AlCl	1,190	30,0	5000
218	CH ₃ COOH	1,03	280,0	7000
219	HCl	1,140	40,0	5000
220	HNO ₃	1,475	40,0	3500

221–238. Рассчитать и построить кривую титрования 0,1 н раствора А 0,1 н раствором В по точкам, когда прилито 90, 99, 100, 101 % стандартного раствора (разбавление раствора в процессе титрования не учитывать). Указать метод титриметрического анализа, к которому относится определение данного вещества.

Номер задачи	Раствор А	Раствор В
221	HCOOH	NaOH
222	NH ₄ OH	H ₂ SO ₄
223	CH ₃ COOH	KOH
224	HCl	NaOH
225	Na ₂ CO ₃	HCl
226	KOH	H ₂ SO ₄
227	NH ₄ OH	CH ₃ COOH
228	NaCl	AgNO ₃
229	AgNO ₃	NaCl
230	Hg ₂ (NO ₃) ₂	NaCl
231	FeSO ₄	KMnO ₄ pH=I
232	NaNO ₂	KMnO ₄ C (H ⁺)= I моль / л
233	FeSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇ C (H ⁺)= I моль / л
234	KJ	K ₂ Cr ₂ O ₇ pH=I
235	J ₂	Na ₂ S ₂ O ₃
236	Cu ⁺	KMnO ₄ pH=I
237	FeSO ₄	KMnO ₄ C (H ⁺)= I моль / л
238	Fe(III)SO ₃ ²⁻	Sn(II)J ₂

239–253. Вычислить массу вещества в исследуемом растворе по результатам титрования:

Номер задачи	Стандартный раствор			Исследуемый раствор			Объем мерной колбы
	вещество	объем, см ³	характеристика	вещество	объем, см ³	эквивалентная масса г / моль	
239	H ₂ C ₂ O ₄	11,45	0,1M (K=1,050)	NaOH	10,00	40,00	100
240	AgNO ₃	9,58	0,05M (K=0,983)	NaCl	10,00	58,44	200
241	NaOH	23,95	0,1M (K=1,105)	H ₂ SO ₄	25,00	49,04	280
242	KMnO ₄	12,35	0,05M (K=1,095)	FeSO ₄	10,00	151,90	100
243	KOH	10,48	T=0,005204г/мл	CH ₃ COOH	10,00	60,05	100
244	KMnO ₄	15,63	T=0,001243г/мл	Fe ²⁺	15,00	55,85	200
245	K ₂ Cr ₂ O ₇	10,40	T=0,005395г/мл	Fe ²⁺	10,00	55,85	100
246	HCl	10,95	0,1M (K=0,994)	KOH	10,00	56,106	250
247	KMnO ₄	23,40	0,02M (K=1,101)	H ₂ O ₂	25,00	17,01	250
248	Na ₂ S ₂ O ₃	12,35	0,05M (K=1,245)	J ₂	10,00	126,90	100
249	K ₂ Cr ₂ O ₇	24,93	0,1M (K=0,995)	Na ₂ S ₂ O ₃	25,00	158,10	200
250	Na ₂ S ₂ O ₃	10,95	0,05M (K=1,150)	Cu ²⁺	10,00	63,54	500

Номер задачи	Стандартный раствор			Исследуемый раствор			Объем мерной колбы
	вещество	объем, см ³	характеристика	вещество	объем, см ³	эквивалентная масса г / моль	
251	J ₂	8,44	0,02М (K=1,253)	SO ₃ ²⁻	10,00	80,06	100
252	KBrO ₃	10,45	0,1М (K=0,954)	Sb	10,00	60,88	200
253	Na ₂ B ₄ O ₇	25,68	0,1М (K=1,125)	HCl	10,00	36,46	100

254–268. Вычислить молярную концентрацию эквивалента (нормальность), поправочный коэффициент, титр и титр по определяемому веществу для стандартного раствора, приготовленного растворением определенной навески вещества в мерной колбе вместимостью 250 мл.

Номер задачи	Стандартный раствор и его характеристика			Определяемое вещество
	вещество	масса навески, г	эквивалентная масса, г/ моль	
254	K ₂ Cr ₂ O ₇	1,2393	49,031	Fe
255	H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	1,6115	63,033	NaOH
256	Na ₂ CO ₃	1,3740	52,994	H ₂ SO ₄
257	NaCl	0,7445	58,443	AgNO ₃
258	Na ₂ C ₂ O ₄	0,3284	67,00	KMnO ₄
259	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,2591	49,031	Na ₂ S ₂ O ₃
260	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,2534	49,031	J ₂
261	C ₆ H ₅ COOH	2,4337	94,117	KOH
262	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	4,7038	190,7	HCl
263	H ₂ C ₂ O ₇ · 2H ₂ O	0,3105	63,038	KMnO ₄
264	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,6295	49,031	Na ₂ S ₂ O ₃
265	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	4,6795	190,7	H ₂ SO ₄
266	KBrO ₃	0,6937	27,84	Sb(III)
267	NaCl	0,3048	58,443	AgNO ₃
268	Na ₂ CO ₃	1,3549	59,994	HCl

269–278. При кондуктометрическом титровании 10 мл определяемого вещества соответствующим рабочим раствором найдены значения удельной электропроводности при следующих объемах раствора титрата: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 (мл). Концентрация рабочего раствора 0,01.

Построить кривую титрования, найти значение точки эквивалентности и количество определяемого вещества.

Номер задачи	Определяемое вещество	Рабочий титрованный раствор	Соответствующая удельная электропроводность 103 Ом ⁻¹ , см ⁻¹
269	BaCl ₂	Na ₂ SO ₄	8,5; 6,0; 2,4; 1,0; 1,2; 6,1; 12,0; 16,0
270	CH ₃ COOH	NaOH	1,0; 1,5; 1,9; 4,0; 8,0; 10,8; 12,0; 15,4
271	HCl	NaOH	13,0; 10,4; 8,0; 5,6; 2,0; 6,2; 10,0; 14,6
272	AgNO ₃	BaCl ₂	1,5; 1,5; 1,5; 2,0; 6,0; 9,8; 13,0; 16,0
273	CH ₃ COOH	NaCl	0,5; 1,7; 3,8; 6,0; 6,0; 6,0; 6,0; 6,0
274	CH ₃ COOH	NH ₄ OH	0,7; 2,0; 4,0; 5,0; 7,5; 7,5; 7,5; 7,5
275	H ₂ SO ₄	BaCl ₂	7,8; 5,6; 3,5; 2,0; 7,5; 10,4; 12,1; 14,3
276	NaCl	AgNO ₃	1,3; 1,35; 1,25; 1,30; 2,5; 5,4; 5,4; 5,4
277	CH ₃ COOH	NaOH	0,3; 1,5; 4,0; 4,5; 7,5; 8,2; 9,0; 10,0
278	AgNO ₃	KCl	1,2; 1,2; 1,2; 1,2; 2,5; 5,5; 7,8; 10,2

279–288. Показать вид кривых для следующих кондуктометрических титрований.

Номер задачи	Определяемое вещество	Титрант
279	NH ₄ OH	HCl
280	NH ₄ OH	CH ₃ COOH
281	NaOH	HCl
282	NaOH	CH ₃ COOH
283	CH ₃ COOH	NH ₄ OH
284	HCl	NaOH
285	HCl + CH ₃ COOH	NaOH
286	NaCl	AgNO ₃
287	KJ	AgNO ₃
288	KBr	AgNO ₃

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

ТЕМА 1

Задача 1. Вычислить ионную силу раствора, содержащего 0,2 М KCl и 0,2 М CaCl₂ и коэффициент активности ионов.

Решение. Ионная сила раствора, являющаяся мерой напряженности электрического поля, существующего в растворе, вычисляется по формуле:

$$M = 1/2 (C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + \dots + C_nZ_n^2),$$

где C₁, C₂, C_n – концентрация ионов; Z₁, Z₂, Z_n – их валентности.

В данном растворе присутствуют три вида ионов, их концентрации соответственно равны [K⁺] = 0,2 моль /дм³,

$$[Ca^{2+}] = 0,2 \text{ моль /дм}^3, [Cl^-] = 0,2 + 2 \cdot 0,2 = 0,6 \text{ моль /дм}^3.$$

$$M = 1/2 (C_{K^+} \cdot Z_{K^+}^2 + C_{Ca^{2+}} \cdot Z_{Ca^{2+}}^2 + C_{Cl^-} \cdot Z_{Cl^-}^2) =$$

$$= 1/2 (0,2 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2 + 0,6 \cdot 1^2) = 0,8$$

Для растворов (0,1–0,5 н) коэффициент активности рассчитывается по формуле $-\lg f = 0,5 z^2 NM / 1+NM$, где f – коэффициент активности

Задача 2. Определить рН и рОН в растворе с массовой долей КОН 0,3 %, $\rho = 1,002 \text{ кг/дм}^3$.

Решение. Водородный показатель $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$,

гидроксильный показатель $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$.

Для разбавленных растворов можно пренебречь силами межионного взаимодействия и принять $f_{\text{H}^+} = 1$ и $f_{\text{OH}^-} = 1$, следовательно, $a_{\text{OH}^-} = C_{\text{OH}^-}$ и $a_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+}$.

Найдем молярную концентрацию КОН.

$$C(\text{KOH}) = C \% \cdot 1000 \rho / M_r \cdot 100 = 0,3 \cdot 1000 \cdot 1,002 / 39 \cdot 100 = 0,08 \text{ моль / л.}$$

Так как при диссоциации каждая молекула КОН посылает в раствор один ион OH^- , то концентрация ионов

$$C(\text{OH}^-) = C(\text{KOH}) = 8 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}$$

$$\text{и } \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 8 \cdot 10^{-2} = -(-2 + 0,9) = 2 - 0,9 = 1,1.$$

Исходя из ионного произведения воды $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ соотношение рН и рОН для комнатной температуры $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Следовательно, для раствора с массовой долей КОН 0,3 % $\text{pH} = 14 - 1,1 = 12,9$.

Задача 3. Чему равна концентрация раствора CH_3COOH при $\text{pH} = 6$ ($K_{\text{дис. кисл}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

Решение. $K_{\text{д}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}^+]^2 / [\text{CH}_3\text{COOH}]$,

$$[\text{H}^+] = N K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}; \text{pH} = -\lg [\text{H}^+];$$

$$6 = -\lg [\text{H}^+]; [\text{H}^+] = 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$10^{-6} = N 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{кисл}};$$

$$10^{-12} = 1,75 \cdot 10^{-5} C_{\text{кисл}};$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{-12} / 1,75 \cdot 10^{-5} = 0,57 \cdot 10^{-7} = 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л.}$$

Задача 4. В каких соотношениях следует взять растворы 0,1 Н NH_4Cl и 0,1 Н NH_4OH для приготовления буферной смеси с $\text{pH} = 9$.

Решение. рН буферной смеси можно вычислить по уравнению для буферных смесей, состоящих из слабого основания и соли.

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg C_{\text{осн}} / C_{\text{соли}},$$

где $\text{p}K_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{осн}}$ – силовой показатель основания.

Если концентрации растворов, составляющих буферную смесь, одинаковы, то величина рН будет зависеть от объемов растворов

$$pH = 14 - pK_{OCH} + \lg V_{OCH} / V_{соли}$$

Для аммонийного буфера

$$pK = -1,76 * 10^{-5} = - (0,25 - 5) = 4,75.$$

Отсюда

$$9 = 14 - 4,75 + \lg V_{OCH} / V_{соли};$$

$$9 - 14 + 4,75 = \lg V_{OCH} / V_{соли};$$

$$-0,25 = \lg V_{OCH} / V_{соли};$$

$$\lg V_{OCH} / V_{соли} = 1,75; \quad V_{OCH} / V_{соли} = 0,6.$$

То есть, объем соли в 0,6 раза надо взять больше, чем основания, или $V_{OCH} / V_{соли} = 6 / 10$.

Задача 5. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и рН в растворе $[CH_3COONa] = 0,1$ моль / л.

Решение. Константа гидролиза соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, вычисляется по формуле:

$$K_{гидр} = K_{H_2O} / K_{к-ты};$$

где K_{H_2O} – ионное произведение воды, равное для комнатной температуры – 10^{-14} ; $K_{к-ты}$ – константа ионизации слабой к-ты.

В нашем случае $K_{CH_3COOH} = 1,74 * 10^{-5}$, отсюда

$$K_{гидр} = 10^{-14} / 1,75 * 10^{-5} = 0,57 * 10^{-9} = 5,7 * 10^{-10}.$$

Степень гидролиза соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, зависит от концентрации и может быть вычислена по формуле

$$h = N K_{гидр} / C_{CH_3COONa} = 5,7 * 10^{-10} / 10^{-1} = 5,7 * 10^{-9} \text{ или } 0,00057 \%$$

Формула для определения реакции среды в растворе может быть выведена, как и предыдущие уравнения, из рассмотрения равновесия гидролиза.



$$K_{гидр} = [CH_3COOH] [OH^-] / [CH_3COO^-] = K_{H_2O} / K_{CH_3COOH}, \quad (1)$$

так как $[CH_3COOH] = [OH^-]$,

$$\text{то } K_{гидр} = [OH^-]^2 / [CH_3COO^-] = K_{H_2O} / K_{CH_3COOH}. \quad (2)$$

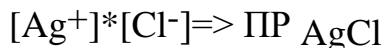
Так как степень гидролиза h для этой соли невелика, можно без особой погрешности принять концентрацию не подвергшихся гидролизу ионов CH_3COO^- равной общей концентрации соли в растворе $[CH_3COO^-] = C_{соли}$.

Найдя из уравнения (2) $[OH^-]$,

Следовательно, исходные концентрации ионов Ag^+ и Cl^- равны 0,02 моль/л, но после смешения равных объемов растворов концентрация ионов уменьшается в 2 раза, вследствие увеличения в два раза объема раствора

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Условия образования осадка определяется неравенством



т. е., ионное произведение должно быть больше произведения растворимости

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 0,01 * 0,01 = 10^{-4}$$

$$\text{ПР AgCl} = 1,8 * 10^{-10}$$

Следовательно, осадок образуется.

Задача 6. Вычислить рН, при котором практически полностью осаждается $\text{Mg}(\text{OH})_2$. $\text{ПР Mg}(\text{OH})_2 = 2 * 10^{-11}$.

Решение. Практической полнотой осаждения принято считать в аналитической химии, если концентрация осаждаемого иона не превышает $[\text{Me}^{n+}] = 10^{-5} - 10^{-6}$ моль /л. Такое количество вещества лежит за пределами измерения массы на аналитических весах и поэтому не может быть обнаружено в растворе обычными химическими методами.

Так как гидроксид магния является весьма труднорастворимым веществом, то для решения задачи можно пользоваться формулой произведения растворимости, выраженной через произведения концентраций:

$$\text{ПР Mg}(\text{OH})_2 = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2.$$

Из этого уравнения

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\text{ПР Mg}(\text{OH})_2 / [\text{Mg}^{2+}]} = \sqrt{2 * 10^{-11} / 10^{-6}} = \sqrt{2 * 10^{-5}} = 4,5 * 10^{-3}$$

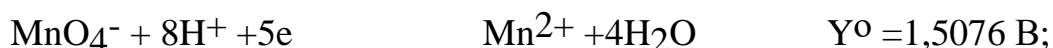
моль /л;

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = 3 - 4,5 = 3 - 0,65 = 2,35;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,35 = 11,65.$$

ТЕМА 2

Задача 1. Определить направление окислительно-восстановительной реакции в зависимости от концентрации окислителей и восстановителей, присутствующих в растворе, и от рН среды и записать уравнение реакции в ионно-молекулярной форме по следующим данным:



Концентрации активности веществ, участвующих в реакции, равны 0,1 моль /л, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,02$ моль /л.

Решение. Рассчитываем потенциалы по уравнению Нерста для $T = 298\text{K}$

$$Y \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = Y^0 + 0,059 / 5 \lg [\text{MnO}_4^-] * [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] = 1,508 + 0,059 / 5 \lg [\text{H}^+]^8 = 1,508 + 0,059 / 5 \lg (10^{-2})^8 = 1,508 + 0,011 * 10^{-16} = 1,508 - 0,011 * 16 = 1,508 - 0,176 = 1,332 \text{В};$$

$$Y \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = Y^0 \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 0,771 \text{В}.$$

Следовательно,

$$Y \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} > Y \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$$

Когда комбинируют две какие-либо окислительно-восстановительные пары, то более сильный из двух окислителей отнимает электроны и более сильного восстановителя, причем образуется более слабые восстановитель и окислитель.

В данном случае более сильным окислителем является ион MnO_4^- ($Y^0 = +1,508 \text{В}$), а с учетом pH $Y^0 = 1,3326$, более сильным восстановителем – Fe^{2+} -ионы, ($Y^0 = +0,77 \text{В}$). В соответствии с этим реакция между указанными парами идет в направлении



т. е., в сторону образования более слабых восстановителя (Mn^{2+}) и окислителя (Fe^{3+}), чем исходные.

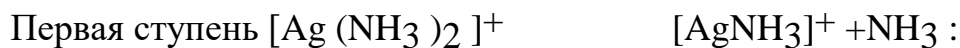
Задача 2. Записать уравнение диссоциации комплексного иона, выражение константы нестойкости, вычислить концентрацию иона комплексообразователя и концентрацию иона осадителя, с помощью которого можно разрушить комплексный ион. Концентрация комплексного иона

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,01 \text{ моль /л}.$$

Решение:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,01 \text{ моль /л}; \quad K = 5,8 * 10^{-8};$$

$$P_{\text{AgJ}} = 8,3 * 10^{-17}.$$



$$K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = [\text{AgNH}_3]^+ [\text{NH}_3] / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$



$$[K_{\text{AgNH}_3}]^+ = [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3] / [\text{AgNH}_3]^+$$

Диссоциация комплекса идет в незначительной степени и может быть охарактеризована величиной общей константы ионизации данного комплекса, которая является произведением константы ионизации по отдельным ступеням. Так в примере

$$K_{\text{нест}} = K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} * K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ [\text{NH}_3] * [\text{Ag}]^+ [\text{NH}_3] / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ * \{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\} = 5,8 * 10^{-8}.$$

Найдем концентрацию комплексообразователя (Ag^+) в 0,01 М раствора.

Обозначим искомую концентрацию Ag^+ через x . Из уравнения ионизации комплекса $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ находим:

$$[\text{Ag}^+] = x \quad [\text{NH}_3] = 2x \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,01 - x = 0,01,$$

так как степень ионизации комплекса незначительная, следовательно, можно написать:

$$K_{\text{нест}} = x(2x)^2 / 0,01 = 5,8 * 10^{-8},$$

$$\text{откуда } x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{5,8 * 10^{-10} / 4} = 5,25 * 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Ионом осадителем будет являться ион J^- (аналогично $\text{Cl}^- \text{Br}^-$), его концентрацию находим из выражения произведения растворимости:

$$P_{\text{AgJ}} = 8,3 * 10^{-17} = [\text{Ag}^+] [\text{J}^-];$$

$$8,3 * 10^{-17} = 5,25 * 10^{-4} [\text{J}^-];$$

$$[\text{J}^-] = 8,3 * 10^{-17} / 5,25 * 10^{-4} = 1,58 * 10^{-13} \text{ моль /л.}$$

ТЕМА 3

Задача 1. Определить количество бария в навеске $\text{BaCl}_2 * 2\text{H}_2\text{O}$, если масса полученного при анализе осадка BaSO_4 $a = 0,3252\text{г}$.

Решение. Находим аналитический множитель (фактор пересчета), равный F .

$$F = M_{\text{определ. в-ва}} / M_{\text{вес. формы}} = A_{\text{Ba}} / M_{\text{BaSO}_4} = 137,4 / 233,4 = 0,5884.$$

Количество бария (x)

$$x = F * a = 0,5884 * 0,3252 = 0,1913\text{г}.$$

Задача 2. Какой объем раствора аммиака с плотностью 0,985 г/дм³ и массовой долей NH_3 равной 3 %, нужно взять для осаждения железа из навески 1,5г FeCl_3 .

Решение. Из уравнения реакции осаждения



видно, что одна молекула FeCl_3 взаимодействует с тремя молекулами NH_4OH .

$$\begin{array}{r} M_{\text{FeCl}_3} \text{-----} 3M_{\text{NH}} \\ 162,3 \text{-----} 3 * 17 = 51 \\ 1,5 \text{-----} x \end{array}$$

$$\text{Отсюда } x = 1,5 * 51 / 162,3 = 0,47\text{г}.$$

Такое количество химически чистого NH_3 необходимо для осаждения $1,5 \text{ г Fe}^{3+}$. Количество аммиака с массовой долей 3% получим из пропорции

$$100 - 3,0$$

$$x - 0,47$$

$$x = 100 * 0,47 / 3 = 15,6 \text{ г.}$$

Найдем объем раствора аммиака

$$V = m / \rho = 15,6 / 0,985 = 15,8 \text{ см}^3.$$

Задача 3. Определить массовые доли (%) окиси кальция и кальция в пробе известняка, если из навески известняка $0,7512$ получено $0,4486 \text{ г CaO}$.

Решение.

$$w(\text{CaO}) = 0,4486 * 100 / 0,7512 = 59,7 \%$$

$$w(\text{Ca}) = 0,4486 * 40,08 * 100 / 0,7512 * 56,0 = 42 \%$$

ТЕМА 4

Задача 1. Сколько см^3 2н раствора NaOH потребуется для приготовления 500 см^3 раствора NaOH с $T=0,00404 \text{ г / см}^3$.

Решение. Воспользуемся формулой эквивалентности объемов

$$N_1 V_1 = N_2 V_2.$$

1. Определим нормальность NaOH :

$$N_{\text{NaOH}} = T_{\text{NaOH}} * 1000 / \text{г-экв} = 0,00404 * 1000 / 40 = 0,1010$$

$$V_1 = N_2 V_2 / N_1 = 500 * 0,1010 / 2 = 26,25 \text{ см}^3.$$

Задача 2. Какую навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 * 2\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 100 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента равной $0,1 \text{ моль/л}$ ($0,1 \text{ Н}$).

Решение. В процессе растворения вещества число его грамм-эквивалентов не изменяется

$$\text{г-экв}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 * 2\text{H}_2\text{O}) = M / 2 = 126,06 / 2 = 63,03.$$

$$q / \text{г-экв} = NV / 1000$$

$$q = NV_{\text{г-экв}} / 100 = 0,1 * 63,03 * 100 / 1000 = 0,6303 \text{ г.}$$

Задача 3. Какой объем соляной кислоты с плотностью $\rho=1,19 \text{ кг / дм}^3$, содержащей $37,23 \%$ хлористого водорода, требуется взять для приготовления 1 л^3 раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента $0,1 \text{ моль/л}$ ($0,1 \text{ Н}$).

Решение.

$$C\% * \rho * 1000 / 100 \text{ г-экв} = C\% \rho 10 / \text{г-экв} = 37,23 * 1,19 * 10 / 36,5 = 12,14 \text{ моль /л.}$$

По формуле эквивалентных объемов определим

$$V_2 = N_1 V_1 / N_2 = 0,1 \cdot 1000 / 12,14 = 8,20 \text{ см}^3.$$

Задача 4. Рассчитать нормальность, поправочный коэффициент и титр по HCl раствора NaOH с титром = 0,00404 г/мл³.

Решение.

Нормальность и титр раствора связаны соотношением:

$$N = T \cdot 1000 / \text{г-экв.}$$

$$\text{Поправочный коэффициент } K = N_{\text{практ}} / N_{\text{теор.}}$$

Титр по определяемому веществу означает, какому количеству граммов определяемого вещества соответствует 1 см³ стандартного раствора

$$1. N_{\text{NaOH}} = T \cdot 1000 / \text{г-экв. (NaOH)} = 0,00404 \cdot 1000 / 40 = 0,1010 \text{ Н};$$

$$2. K = N_{\text{NaOH практ}} / N_{\text{NaOH теор}} = 0,1010 / 0,1 = 1,010;$$

$$3. T_{\text{NaOH}} / \text{HCl} = N_{\text{NaOH}} \cdot \text{г-экв. (HCl)} / 1000 = 0,1010 \cdot 36,5 / 1000 = 0,00368 \text{ г/см}^3$$

или

$$T_{\text{NaOH}} / \text{HCl} = T_{\text{NaOH}} \cdot \text{г-экв. (HCl)} / \text{г-экв. (NaOH)} = 0,00404 \cdot 36,5 / 40 = 0,00368 \text{ г/см}^3.$$

Задача 5. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента (нормальность) и массовую концентрацию (титр) раствора H₂SO₄, если на титрование 10,00 см³ этого раствора израсходовано 12,35 см³ раствора 0,0925 Н. NaOH.

Решение. Задача на метод кислотно-основного титрования



По способу прямого тестирования $N_1 V_1 = N_2 V_2$

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0925 \cdot 12,35 / 10,00 = 0,1142;$$

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{г-экв. H}_2\text{SO}_4 / 1000 = 0,1142 \cdot 49 / 1000 = 0,0056 \text{ г/см}^3.$$

Задача 6. Сколько граммов H₂SO₄ содержится в растворе, если на титрование ее израсходовано 9,89 см³ NaOH с $T_{\text{NaOH}} / \text{H}_2\text{SO}_4 = 0,004904 \text{ г/см}^3$.

Решение. Задача на метод кислотно - основного титрования

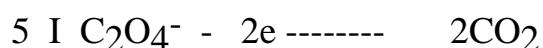
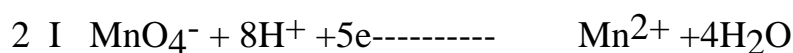
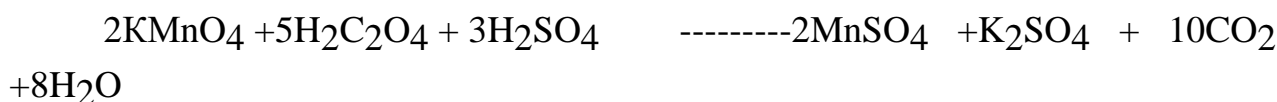


$$g = T \cdot V;$$

$$g_{\text{H}_2\text{SO}_4} = T_{\text{NaOH}} / \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,004904 \cdot 9,89 = 0,0485.$$

Задача 7. Вычислить нормальность и титр перманганата калия по железу, если на титрование 10 см³ раствора H₂C₂O₄ нормальности 0,0945 пошло 11,25 см³ перманганата калия.

Решение. Задача на метод перманганатометрии (метод редоксиметрии)



По методу прямого титрования

$$N_{\text{KMnO}_4} * V_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} * V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4};$$

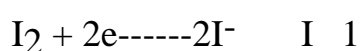
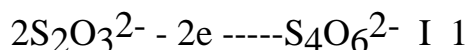
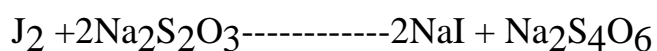
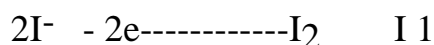
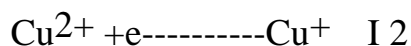
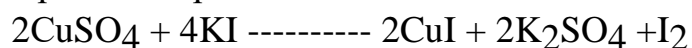
$$N_{\text{KMnO}_4} = 0,0945 * 10 / 11,25 = 0,0840 \text{ моль /л};$$

$$T_{\text{KMnO}_4 / \text{Fe}} = \text{KMnO}_4 \text{ г-экв Fe} / 1000 = 0,0840 * 55,85 / 1000 = 0,0047 \text{ г/ см}^3.$$

Задача 8. Определить количество меди, содержащееся в 100 см³ раствора медного купороса, если на титрование 10 см³ этого раствора израсходовано 11,75 см³ 0,01543н раствора тиосульфата натрия.

Решение 1. Задача на метод иодометрии.

Уравнение реакций



2. Титрование по методу замещения

$n_{\text{CuSO}_4} = n_{\text{I}_2} = n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, где n – число эквивалентов;

$$n_{\text{CuSO}_4} = n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$N_{\text{CuSO}_4} = N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} * V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / V_{\text{CuSO}_4} = 0,01543 * 11,75 / 10 = 0,01813;$$

$$Q_{\text{Cu}} = N_{\text{CuSO}_4} * \text{Эм}(\text{Cu}) / 1000 = 0,01813 * 63,55 * 100 / 1000 = 0,1153 \text{ г}.$$

ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

1. Качественный анализ. Основные периоды развития аналитической химии. Качественный анализ. Предмет аналитической химии. Классификация аналитических методов.

2. Дробный анализ. Примеры. Систематическое разделение катионов. Катионы 1–5 аналитических групп, групповые реагенты. Обнаружение анионов.

3. Основные способы выражения концентраций растворов (массовая доля, миллионная доля, титр, титр по определяемому веществу, молярная, нормальная, моляльная концентрации).

4. Количественный анализ. Понятие объекта, пробы, образца, матрицы образца. Аналитический цикл и его основные этапы.

5. Подготовка вещества к анализу, предварительные испытания. Методы разделения и концентрирования вещества: экстракция, дистилляция и перекристаллизация. Пробоотбор и пробоподготовка.

6. Аналитические характеристики.

7. Правильность.

8. Воспроизводимость.

9. Чувствительность.

10. Предел обнаружения.

11. Нижняя граница определяемых содержаний.

12. Селективность.

13. Понятие сходимости и воспроизводимости результатов.

14. Измерение и оценка результатов. Обработка погрешностей. Среднее значение. Выборочное стандартное отклонение, ее характеристика. относительное стандартное отклонение. Доверительный интервал.

15. Понятие значащая цифра. Действия с приближенными величинами. Примеры.

16. Методы количественного анализа.

17. Гравиметрический анализ. Сущность метода. основные виды гравиметрии. Последовательность выполнения гравиметрического анализа. Преимущества и недостатки.

18. Осаждаемая и весовая (гравиметрическая) формы. Условия получения осадков.

19. Явления влияющие на процесс осаждения и характер образованных осадков.

20. Расчеты в гравиметрии. Гравиметрический фактор.

21. Титриметрический анализ.

22. Сущность, характеристика и основные теоретические положения.

23. Методы титриметрического анализа. Требования, предъявляемые к титриметрическим реакциям.
24. Мерная посуда, понятие о калибровке мерной посуды.
25. Способы титрования.
26. Приготовление стандартных растворов. Требования, предъявляемые к стандартным растворам. Расчеты в титриметрическом анализе.
27. Кислотно-основное титрование.
28. Теоретические основы метода.
29. Ионное произведение воды, водородный показатель.
30. Степень и константа диссоциации слабых электролитов.
31. Закон разбавления Освальда,
32. Гидролиз солей, буферные растворы.
33. Вывод основных формул, характеризующих рН растворов.
34. Кривые титрования, их анализ и значение.
35. Индикаторы кислотно-основного титрования.
36. Диаграммы Хэгга.
37. Практическое применение метода кислотно-основного титрования.
38. Окислительно-восстановительное титрование.
39. Классификация методов.
40. Характеристика и теоретические основы метода.
41. Молярная масса эквивалента окислителей и восстановителей.
42. Уравнение Нернста.
43. Построение кривых титрования в методах о-в.
44. Титрование по методу осаждения.
45. Произведение растворимости, правило произведения растворимости.
46. Общая характеристика и практическое применение.
47. Комплексометрическое титрование.
48. Понятия: хелаты, дентатность. Общая характеристика и практическое применение.
49. Физико-химические методы анализа. Особенности и преимущества.
50. Спектральные методы.
51. Виды взаимодействия излучения и вещества.
52. Шкала электромагнитных колебаний и спектральные методы, соответствующие диапазонам шкалы.
53. Рентгеноспектрометрический метод анализа. Общая характеристика и практическое применение.
54. Атомно-адсорбционные методы анализа. Общая характеристика и теоретические основы методов.
55. Основной закон светопоглощения (закон Бугера–Ламберта–Бера). Оптическая плотность.
56. Спектры поглощения.

57. Электронная спектроскопия.

58. Молекулярная спектроскопия (ИК спектроскопия).

59. Фотометрия. Качественный и количественный анализы. Аппаратура.

Практическое применение.

60. Эмиссионный спектральный анализ. Теоретические основы метода.

61. Рефрактометрия. Общая характеристика и теоретические основы метода.

62. Поляриметрия. Общая характеристика и теоретические основы метода. Применение метода.

63. Метод ядерного магнитного резонанс. Общая характеристика и теоретические основы метода. Применение метода.

64. Хроматография.

65. Классификация методов хроматографии.

66. Природа хроматографии.

67. Устройство газового хроматографа.

68. Детекторы, применяемые в ГЖХ.

69. Основные характеристики детекторов. Принцип работы ПИД,

70. Принцип работы ДТП,

71. Принцип работы ДЭЗ.

72. Принципиальная схема хроматомасс-спектрометра.

73. Основные характеристики масс-спектра.

74. Качественный анализ в ГЖХ (метод стандартов, метод добавок, идентификация по индексам удерживания).

75. Представление данных в хроматографии, основные параметры хроматограммы.

76. Факторы, влияющие на характеристики хроматограммы.

77. Количественный анализ в ГЖХ.

78. Методы измерения площади пика, расчет состава смеси по хроматограмме (метод абсолютной калибровки, метод нормализации, метод внутреннего стандарта, требования к внутреннему стандарту).

79. Жидкостная хроматография. Основные виды жидкостной хроматографии.

80. Гель-хроматография. Принципиальная схема жидкостного хроматографа. Применение ЖХ.

81. Тонкослойная хроматография.

Локальный электронный методический материал

Александр Григорьевич Булычев

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА В ПИЩЕВОЙ БИОТЕХНОЛОГИИ

Редактор С. Кондрашова
Корректор Т. Звада

Уч.-изд. л. 7,1. Печ. л. 6,3.

Издательство федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Калининградский государственный технический университет»,
236022, Калининград, Советский проспект, 1