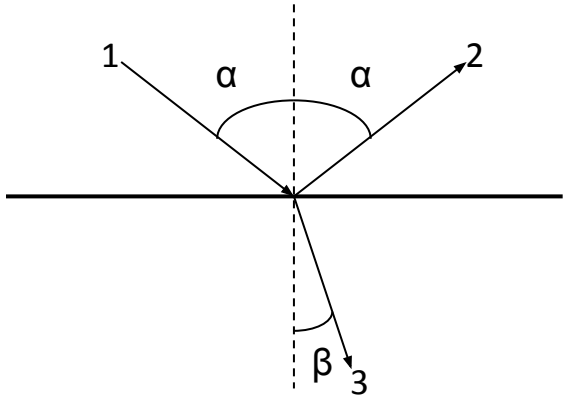
РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Преломление света

На границе двух прозрачных для излучения данной длины волны сред проявляются эффекты отражения и преломления света



Явления, происходящие со световым потоком на границе двух сред. Направление падающего потока - 1, отраженного - 2, прошедшего через границу раздела - 3; α - углы падения и отражения, β - угол преломления.

Углы падения и отражения светового потока равны между собой. Величина угла преломления связана с величиной угла падения соотношением:

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{\upsilon_1}{\upsilon_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

где υ- скорость света данной частоты в соответствующей среде, n - показатель преломления, индексы 1 и 2 относятся к двум граничащим средам в порядке, соответствующем направлению светового потока.

Показатель преломления - n является индивидуальной характеристикой оптических свойств среды, а само явление рефракции – преломления света является важным источником аналитической информации. Он равен отношению скорости света в вакууме - *c* к скорости его распространения в характеризуемой среде - υ_i:

$$n = \frac{c}{\upsilon_i}$$

Показатель преломления является характеристической величиной для каждой среды, зависящей в первую очередь от ее состава, но в тоже время он зависит и от внешних условий, таких как температура и давление.

У жидкостей и твердых веществ, сжимаемость которых очень мала, увеличение давления на одну атмосферу вызывает обычно повышение n на величину порядка 10^{-5}. Например, при 25°C для воды $\partial n/\partial P = 1{,}48\cdot10^{-5}$, а для спирта $\partial n/\partial P = 3{,}95\cdot10^{-5}$. Соответственно, колебания атмосферного давления отражаются на рефракции твердых и жидких веществ незначительно, и они обычно не принимаются во внимание. Для газов влияние давления и температуры равновелико :

$$n^{To,Po} - 1 = (n^{T,P} - 1)\cdot P_0 \cdot T/P\cdot T_0 = 2{,}7822\cdot(n - 1)\cdot T/P$$

где $n^{To,Po}$ и $n^{T,P}$ – показатели преломления соответственно при нормальных условиях и при температуре T и давлении P. Эта формула справедлива для идеальных газов.

Наибольшее влияние на величину показателя преломления любых веществ оказывают примеси. В случае смесей двух и более компонентов характер изменения показателя преломления от состава в первую очередь зависит от характера взаимодействия компонентов смеси. В идеальных бинарных системах (образующихся без изменения объема) зависимость показателя преломления от состава близка к прямолинейной, если состав выражен в объемных долях (процентах):

$$n = n_1 V_1 + n_2 V_2 = n_2 + (n_1 - n_2) V_1$$

где n, n_1 и n_2 - показатели преломления смеси и ее отдельных компонентов, V_1 и V_2 - объемные доли компонентов: $V_1+V_2=1$.

В линейном уравнении объемные доли можно заменить другими концентрационными единицами. Так в случае молярной концентрации:

$$n = n_2 + \frac{(n_1 - n_2)M}{1000\rho_1} \cdot c$$

где ρ_1 - плотность растворенного вещества (компонент 1), M и *c* - его молярная масса и концентрация.

Показатель преломления аддитивная величина. Для смесей газов (при постоянном объеме) аддитивность показателей преломления соблюдается с очень высокой точностью (до $2 \cdot 10^{-8}$). В жидких системах линейная зависимость n от объемных долей компонентов наблюдается в ограниченных диапазонах концентраций, как правило, не выше 20%. Для разбавленных растворов справедливо уравнение :

$$n = n_o + kc$$

где n – показатель преломления раствора, n_o – показатель преломления растворителя, *c* – концентрация примеси в растворе, k – эмпирический коэффициент, называемый инкрементом показателя преломления или иногда фактором показателя преломления. **Инкремент** показателя преломления по физическому смыслу является производной:

$$k = \frac{dn}{dc}$$

Эта производная может зависеть от концентрации раствора. В общем случае пользуются ее **предельным значением для бесконечно разбавленного раствора – удельным инкрементом** показателя преломления.

Рефрактометрические методы анализа.

Показатель преломления является важным характеристическим свойством химических соединений. В справочной литературе накоплено большое количество данных по показателям преломления органических жидкостей и минералов, что позволяет использовать рефрактометрию для анализа различных по агрегатному состоянию и по сложности химического состава смесей. Поскольку показатель преломления является аддитивным параметром, возможности его использования в качестве аналитического сигнала в значительной степени зависят от сложности анализируемого объекта. В настоящее время рефрактометрические методы для анализа сложных смесей практически не применяются. Практический интерес представляет анализ двухкомпонентных смесей. Здесь можно провести параллель с кондуктометрическим определением электролитов в водных растворах.

К проблеме анализа двухкомпонентных смесей с помощью рефрактометрии в наиболее общем случае относятся задачи определения примесей в основном веществе.

Концентрацию примеси можно найти по уравнению: $$c = \frac{n - n_o}{k}$$

где n и n_o –значения показателей преломления для анализируемого образца и чистого вещества, соответственно, коэффициент k находится экспериментально по образцам с известным содержанием примеси.

При отсутствии таких образцов можно воспользоваться уравнениями для приблизительного расчета концентрации примеси в объемных c_V или в массовых процентах c_m:

$$c_V = 100\frac{n - n_o}{n_1 - n_o}$$

$$c_m = 100 \cdot \frac{\rho_1}{\rho_o} \cdot \frac{n - n_o}{n_1 - n_o}$$

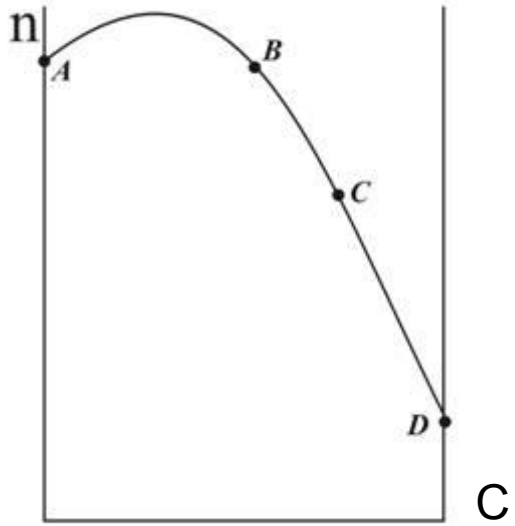
где n_1 – показатель преломления примеси;

ρ_1 и ρ_o – плотности примеси и основного вещества, соответственно.

Из приведенных уравнений следует, что чувствительность рефрактометрического метода зависит от разности показателей преломления основного компонента и примеси. При разнице показателей преломления примерно 0,1 на обычных рефрактометрах можно определять концентрацию раствора до десятых долей процента, а применяя прецизионные рефрактометры – до нескольких сотых долей процента. Прецизионность рефрактометрических измерений в первую очередь определяется точностью термостатирования анализируемых образцов. Для большинства растворителей показатель преломления уменьшается приблизительно на $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ при увеличении температуры на $1^{o}C$. Отсюда требования к термостатированию жидких образцов - $\pm 0{,}2^{o}C$. Кроме того, должна быть обеспечена максимальная монохроматичность используемого излучения.

Если кривые «концентрация примеси - показатель преломления» имеют экстремум или значительную кривизну, то чувствительность рефрактометрического анализа будет существенно зависеть от уровня концентрации.

Кривая «состав- показатель преломления»



На участках, где производная от показателя преломления по концентрации мала, чувствительность измерений будет низкой (участок АВ кривой на рис.6.5). На участке же СД чувствительность будет более высокой. Например, анализ спиртоводных смесей рефрактометром обеспечивает высокую чувствительность при не слишком больших концентрациях спирта (до 50 – 60%).

Рефрактометрический анализ проводится с применением специально приготавливаемых стандартных образцов, идентичных по качественному составу анализируемому образцу. Требования к чистоте стандартных образцов и достоверности данных об их аналитических характеристиках является общим для всех относительных методов анализа. В этом смысле рефрактометрия не является исключением, но имеет свою специфику из-за исключительной чувствительности. Наибольшая достоверность результатов рефрактометрического анализа достигается, когда показатель преломления стандартного образца измеряется в тех же условиях, что и показатель преломления анализируемого образца. Это условие автоматически выполняется при измерениях показателя преломления в потоке анализируемой среды. В этом случае при условии постоянства температуры и сохранении монохроматичности излучения любое изменение величины показателя преломления будет всегда свидетельствовать об изменении состава контролируемой среды. Последнее делает рефрактометрию универсальным принципом функционирования проточных детекторов для жидкостной хроматографии.

Контроль чистоты веществ по величине показателя преломления, измеренного при определенной длине волны, не всегда обладает достаточной чувствительностью. Большую величину отклика на то же количество примеси можно получить, измеряя в качестве аналитического сигнала дисперсию величины показателя преломления. Дисперсия – параметр, определяемый различиями в скорости распространения в веществе света различных длин волн. Соответствующий метод называется дисперсиометрическим.

Дисперсия вещества D определяется из соотношения:

$$D = n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1}$$

где n_{λ_1} и n_{λ_2} показатели преломления при определенных длинах волн λ_1 и λ_2.

Значение D является более характеристическими для веществ, чем n, измеренный при одной длине волны. Их использование оказывается особенно оправданным при определении примесей гомологов, показатели преломления которых, как правило, различаются незначительно.

Рассмотренные выше примеры анализа двухкомпонентных смесей методом рефрактометрии относятся к двум случаям. Во-первых, к проверке наличия примесей и констатации факта их присутствия. Во-вторых, когда априорно известно, что присутствует одна примесь и речь идёт об определении её содержания или сводящаяся к этому случаю задача определения суммы примесей с близкими показателями преломления. Наконец, к тем же случаям фиксации самого факта появления примесей и определения их количества в объекте аналитического контроля относится случай рефрактометрических измерений в потоке.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАК НОСИТЕЛЬ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ. КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Скорость любой химической реакции aA + bB =cC + dD определяется, как изменение концентрации любого из реагирующих или образующихся веществ в единицу времени.

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{dC}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \quad (2)$$ где x – концентрация одного из веществ.

Величина скорости реакции v:

$$v = \frac{d[x]}{dt} = k[A]^n[B]^m \quad (3)$$ где **k – константа скорости реакции**.

Показатели степени n и m отличаются от стехиометрических коэффициентов a и b. **Сумма n+m называется общим порядком реакции, а n и m – порядком реакции по отношению к реагирующим веществам A и B**, соответственно.

Запись **для скорости реакции первого порядка по компоненту A:**

$$\frac{d[A]}{dt} = \mathrm{k[A][B]^m} \quad (4)$$

ПРОБЛЕМЫ.Как от представленных зависимостей перейти к методам анализа?
Большинство реакций в растворах протекают практически мгновенно.
Этот факт вносит первое ограничение – далеко не для всех реакций скорость является носителем аналитической информации.
Второе ограничение связано с тем, что многие реакции многостадийны.
Установление порядка реакции представляет серьезные трудности.
Наконец, **сама скорость реакции является переменной величиной, зависящей не от начальных концентраций реагирующих веществ [A] и [B]**, а от **мгновенных [At] и [Bt]**, т.е. соответствующих какому-либо мгновению времени от начала реакции. Поэтому, чтобы от общего уравнения кинетики химических реакций перейти к зависимостям, позволяющим получить аналитическую информацию, **вводится целый ряд дополнительных ограничений.**
Во-первых, эмпирически **выбирают реакции с замедленной скоростью протекания**: время завершения реакции **10-15 мин**. Во-вторых, как правило, **используют реакции первого порядка по обоим компонентам**:

$$A+B = AB \qquad (5)$$

где A – определяемое вещество; B – реагент; AB – продукт реакции.

$$d[AB]/dt = k([Ao] - [AB])([Bo] - [AB]) \qquad (6)$$

Скорость реакции определяется по приросту конечного продукта АВ. При этом **выбирается такая реакция, чтобы концентрацию конечного продукта можно было легко и быстро определить**.
Выбирается начальный период времени Δt, для которого выполняется **условие**
$[A_o] >> [AB]$ и $[B_o] >> [AB]$.
Тогда уравнение (6) можно с определенной степенью приближения записать:

$$[AB]/\Delta t = k[Ao][Bo] \qquad (7)$$

При постоянном B_o это уравнение уже может служить аналитической зависимостью.

Для нескольких значений Ао можно построить **градуировочный график в координатах**

$$\mathbf{([AB] / \Delta t) \div [A_o]} \qquad \mathbf{(8)}$$

Целый ряд **медленно протекающих реакций**, в первую очередь, **окислительно-восстановительных**, могут **катализироваться ионами переходных металлов**.

В присутствии катализатора К реакция A+B=AB идет по следующей схеме:

$$A + K = AK$$

$$AK + B = AB + K \qquad (8)$$

Скорость суммарной реакции $A + B + K = AB + K$

$$v = d[AB]/dt = k([Ao]-[AB])([Bo]-[AB])Ck \qquad (9)$$

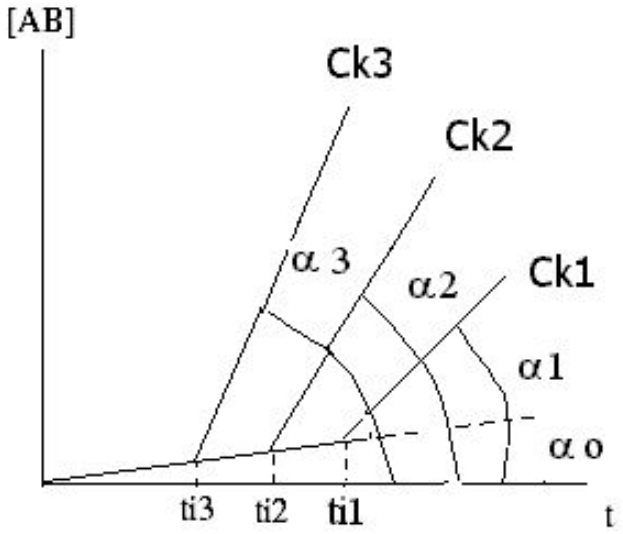
Задача использования уравнения (9) для аналитических целей определения [k] существенно упрощается. Отсутствуют ограничения в выборе концентрации реагирующих веществ A_o и B_o. Они могут быть взяты достаточно большими, чтобы пренебречь их изменениями в течение времени, необходимого для накопления удобного для определения конечного продукта. Величина [k] не меняется в процессе протекания реакции. Поэтому уравнение (9) можно записать в более простом виде:

$$\mathbf{d[AB]/dt = k'[k]} \qquad (10)$$

где $\mathbf{k' = k[A_o][B_o]}$

Использованию уравнения (10) для аналитических целей по той же схеме, как и в некаталитических реакциях препятствует одна особенность каталитических реакций. Они имеют индукционный период, т.е. **реакция с участием катализатора начинается спустя некоторое время после введения катализатора в раствор. Величина индукционного периода подобных реакций зависит от концентрации катализатора**.

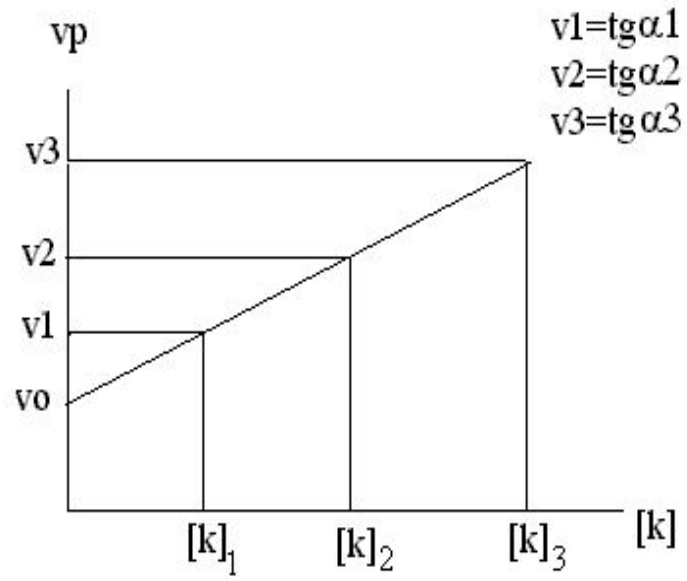
В этом случае сначала строятся промежуточные зависимости, необходимые для построения градуировочного графика:



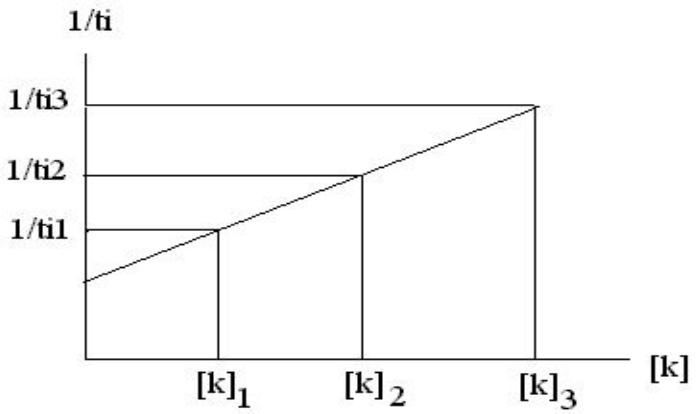
- Здесь ti1, ti2,ti3 – индукционный период реакции для трех последовательно увеличивающихся концентраций катализатора Ck1, Ck2 и Ck3. Отрезки прямых с различными углами наклона α характеризуют зависимости [AB] от t для тех же концентраций катализатора. Нижняя прямая соответствует реакции без катализатора [k]=0.

Тангенсы углов наклона этих прямых не что иное, как $\mathbf{v_p}$, т.е. скорости реакции при соответствующих концентрациях катализатора. Далее строится градуировочный график в координатах: [k] ÷ v_p (скорость реакции).

- Градуировочная зависимость пересекает ось ординат в точке, соответствующей скорости реакции в отсутствии катализатора vo.



- **Второй вариант использования каталитических реакций** в аналитических целях основана **на существовании зависимости между концентрацией катализатора и индукционным периодом реакции**. В этом случае на основании того же промежуточного графика строится градуировочная зависимость в координатах: Ck ÷ 1/ti



Главное достоинство кинетического метода, основанного на использовании каталитических реакций – **рекордно низкие для относительно простых методов значения нижней границы диапазона определяемых концентраций** ряда ионов металлов. **Главный недостаток** – мешающее влияние многих примесей, т.е. **недостаточная селективность**.

Примеры:

1. $\mathbf{2H_2O_2 = 2H_20 + O_2}$

Катализируется ионами меди (II), железа (III), марганца (II), палладия (II) в щелочной среде. Схема анализа: смешивается анализщируемый раствор с раствором H_2O_2 и KOH до pH = 10. Скорость реакции измеряется или по объему образовавшегося O_2 или по остаточной концентрации H_2O_2 (иодометрическое титрование). Оба метода анализа достаточно "грубые", но в сочетании с каталитической реакцией позволяют определять **Cu(II) (ПО – 20 мкг/л)**, **Mn(II) (ПО – 30 мкг/л)**, **Fe (III) (ПО – 30 мкг/л**).

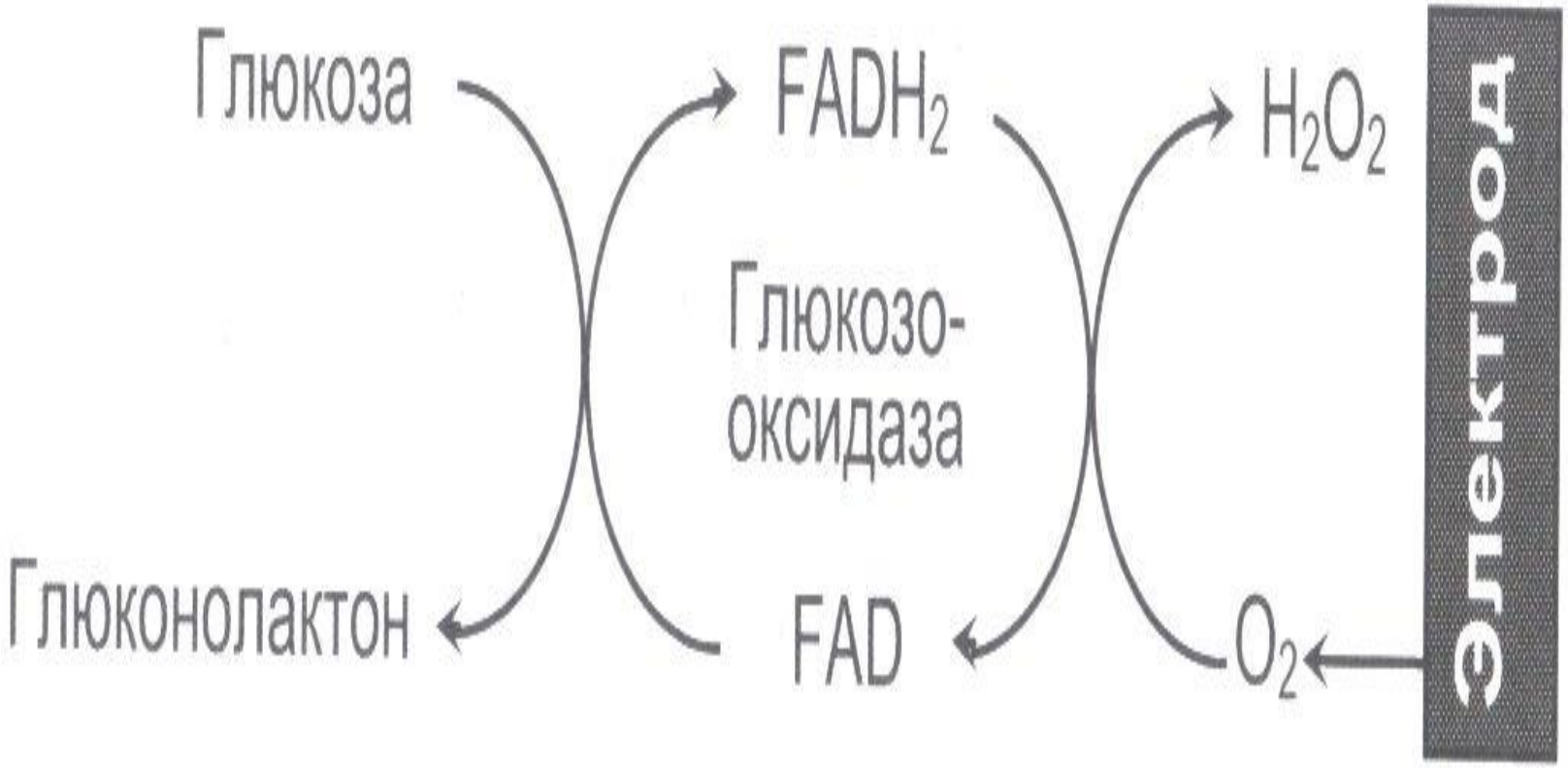
2. Окисление иодид-ионов бромат ионами

$$\mathbf{6I^- + BrO^{3-} + 6H^+ = Br^- + 3I_2 + 3H_2O}$$

Реакция катализируется ионами ванадия IV,V. **ПО – 1.10^{-2} мкг/л**.

Скорость реакции определяется фотометрическим методом по образованию иод-крахмального ассоциата.

Ферментные биосенсоры



Уравнение Михаэлиса-Ментен

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} E\text{–}S \xrightarrow{k_2} E + P$$

$$\frac{d[C(x,t)]}{dt} = D\frac{\partial^2[C(x,t)]}{\partial x^2}.$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_2[E_o]\cdot[S]}{K_M + [S]}, \quad [S] >> K_M$$

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ, ПОЛУЧАЕМАЯ ИЗ НАБЛЮДЕНИЙ ЗА ПРОЦЕССАМИ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЛИ ПОГЛОЩЕНИЯ ТЕПЛА ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ВЕЩЕСТВ. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

В группу термических входят методы, в основе которых лежат характеристические свойства, имеющие химическую и физическую природу, проявление которых вызывается изменением температуры образца или вызывает эти изменения. Международный союз по термическому анализу и калориметрии (ICTAC) определяет термические методы анализа, как «**группу методов в которых свойства пробы контролируют в зависимости от времени и от температуры, когда температура пробы в специальной атмосфере программируется**». Программа может включать нагревание или охлаждение с постоянной скоростью изменения температуры, либо поддержание температуры постоянной, либо последовательность этих процессов».

Основу термических методов составляют термохимические методы, в которых регистрируемые термические эффекты связаны с химическими реакциями.

Термические методы анализа

Метод	Характеристические свойства аналитов	Регистрируемый аналитический сигнал
Калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	Тепловые эффекты химических реакций и фазовые переходы	Выделяемая или поглощаемая тепловая энергия
Дифференциальный термический анализ (ДТА)	« -- »	Температура
Термогравиметрия (ТГ)	Химические превращения под воздействием тепловой энергии	Масса
Дериватография	Совокупность двух одно-временно проявляемых термических эффектов	Параллельная регистрация двух, характерных для термических методов аналитических сигналов
Термометрическое титрование	Тепловые эффекты химических реакций	Температура
Энтальпиметрия	Тепловые эффекты химических реакций	Выделяемая или поглощаемая энергия
Дилатометрия и другие термомеханические методы	Изменение геометрических размеров образцов при изменении температуры	Геометрический размер
Катарометрия	Изменение электрического сопротивления металла при изменении температуры	Сила тока в цепи

Калориметрия.

Основные предпосылки.

$\Delta H_р = \Sigma \Delta H^o_{кон.} - \Sigma \Delta H^o_{нач.}$, где

$\Delta H^o_{кон.}$ – энтальпия образования конечных продуктов реакции,

$\Delta H^o_{нач.}$ – энтальпия образования веществ, участвующих в реакции.

Закон Гесса:

”**Тепловой эффект реакции зависит только от состояния исходных и конечных веществ и не зависит от числа промежуточных продуктов”.**

Схема эксперимента: **В адиабатических условиях взаимодействуют определяемое вещество А и избыточное** (по стехиометрии реакции) **количество реагента В в реакционном сосуде, помещенном в калориметр, чтобы измерить $\Delta H_р$.**

$$A + B \rightarrow AB \pm \Delta H_р$$

Из пропорции: $M - \Delta H_M$

$x - \Delta H_p$

где M - молярная масса, ΔH_M - мольная энтальпия, x – неизвестная масса вещества A, находившаяся в калориметре.

$$x = \frac{\Delta Hp \times M}{\Delta H_M}$$

Практический пример:

Определение H_2 в воздухе.

Мольная Энтальпия реакции

$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ нам известна.

Отбираем в реакционный сосуд пробу воздуха и помещаем в него катализатор, а сосуд в калориметр, чтобы измерить ΔH_p.

В варианте ДСК аналитический процесс осуществляется в теплопроводящем калориметре с двумя взаимоизолированными ячейками, снабженными средствами независимого нагрева и измерения температуры. Измерительная схема ДСК приведена на рис. 2.1.

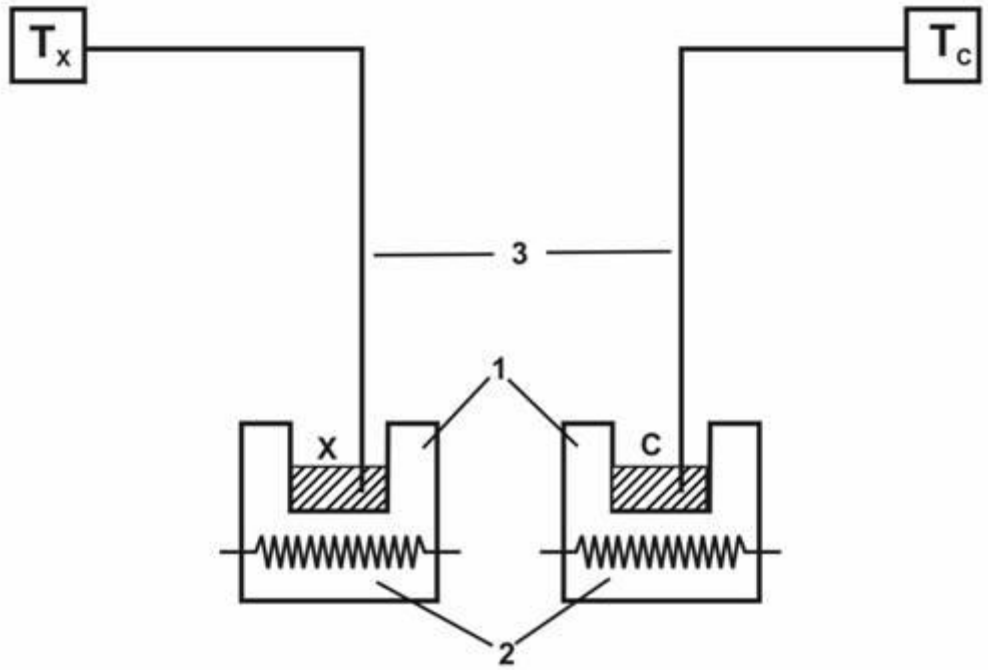


Рис.2.1. Общая схема ДСК: 1 – взаимоизолированные измерительные ячейки теплопроводящего калориметра, 2 – нагреватели, 3 – средства измерения температуры, X – анализируемая проба, С – стандартный образец.

С помощью независимых нагревателей, функционирующих по заданной температурной программе, поддерживается равенство температур пробы и эталона, т.е. $\Delta T = T_c - T_x = 0$ (изотермический режим). Последнее достигается за счет подвода к обоим образцам необходимого для равенства их температур количества тепла. В процессе эксперимента в обеих измерительных ячейках сканируют (измеряют) температуру. При разбалансе температуры скорости нагрева образцов, зависящие от количества подводимого к ним тепла, автоматически изменяются в нужную сторону. Результаты анализа представляются в форме зависимостей ΔH от температуры. Положения максимумов пиков на шкале температур являются индивидуальной характеристикой вещества и используются для качественного анализа, в то время как площади пиков связаны с содержанием соответствующих веществ. Измеренные значения энтальпии ΔH (дж/г) связаны с массой аналита m в пробе соотношением:

$$\Delta H = S \cdot k / m$$

где S – площадь пика, k – градуировочный коэффициент, определяемый по стандартному образцу аналита.

В качестве иллюстрации информативности метода на рис.2.2 приведен пример его использования для определения компонентного состава столь сложной смеси, как смесь отходов пластмасс.

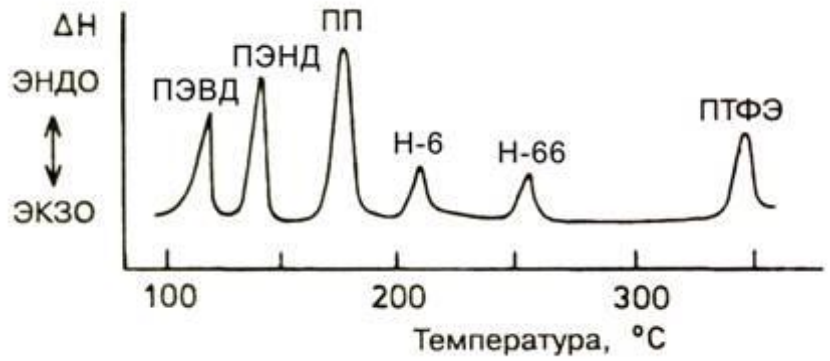


Рис.2.2. Кривые ДСК для смеси пластмассовых отходов. ПЭВД и ПЭНД – полиэтилен высокого и низкого давления, соответственно;
ПП – полипропилен; Н – найлон; ПТФЭ - политетрафторэтилен

Из других областей применения ДСК можно отметить контроль чистоты препаратов в фармацевтической промышленности. Определение степени чистоты основано на влиянии примесей на температуру плавления веществ. Согласно уравнению Вант-Гоффа:

$$T_o - T_j = \frac{RT_o^2}{\Delta H} x$$

где To – температура плавления чистого вещества,
Tj – температура плавления вещества, загрязненного примесью j,
x – мольная доля этой примеси.

Уравнение Вант-Гоффа справедливо только для систем с идеальной эвтектикой, когда образование твердых растворов и соединений между примесью и матричным компонентом исключено.

Дифференциальный термический анализ (ДТА)

Смысл метода следует из схемы анализа:

1- сосуд с анализируемым веществом

2 - сосуд со образцом сравнения, имеющим близкую теплоемкость с анализируемым

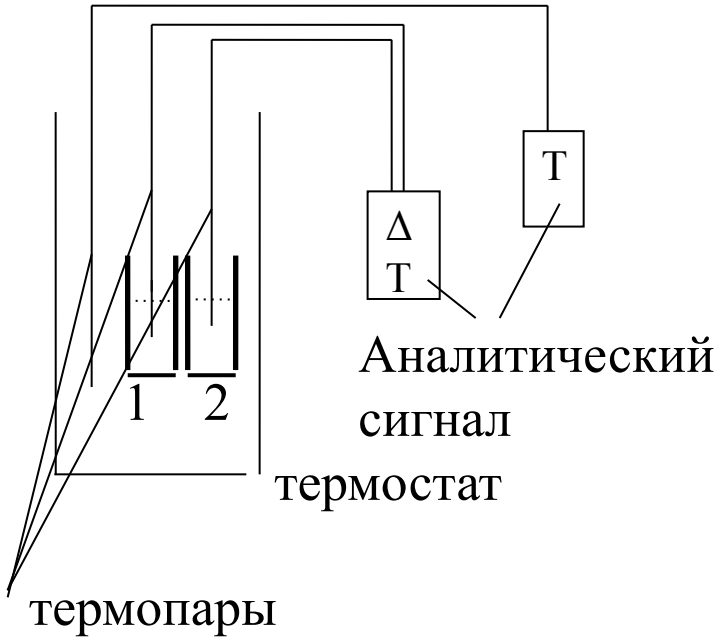
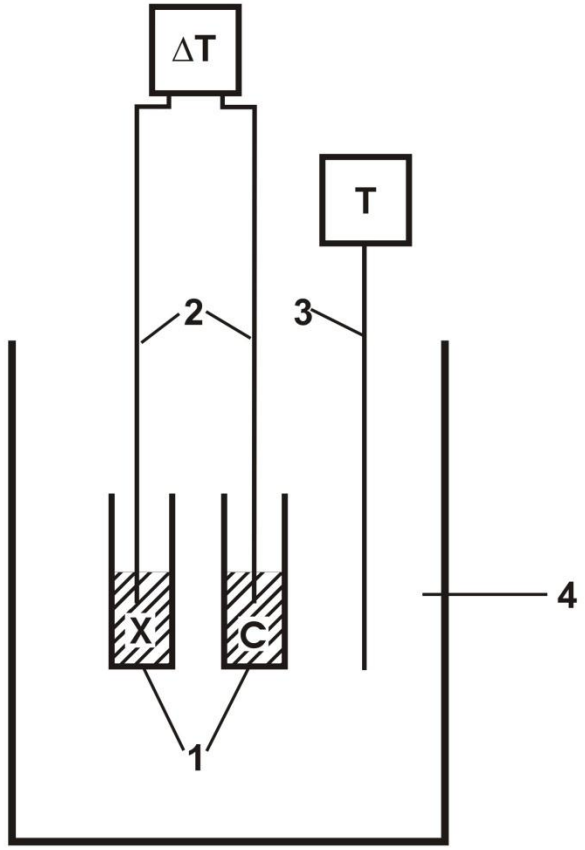


Рис. 2.3. Схема ДТА

Дифференциальный термический анализ (ДТА)

Схема ДТА представлена на рис. 2.4.



Результаты ДТА представляют в форме зависимостей ΔТ от Т (Рис.2.5.) К ОС, применяемым в ДТА, предъявляются следующие требования: они не должны претерпевать термических превращений в используемом при проведении анализа диапазоне температур, быть химически инертными, чтобы исключить реакции взаимодействия с контактирующими с ними материалами и атмосферным воздухом. Кроме того, они должны обладать теплоемкостью и теплопроводностью, максимально близкими к анализируемым образцам. Но, поскольку подбор различных ОС для анализа каждого объекта создает дополнительные проблемы, обычно ограничиваются выполнением только двух первых условий и используют одни и те же ОС для целых классов объектов анализа. В случае неорганических объектов анализа ОС обычно служат Al_2O_3 и SiC, для органических полимеров ОС может служить силиконовое масло.

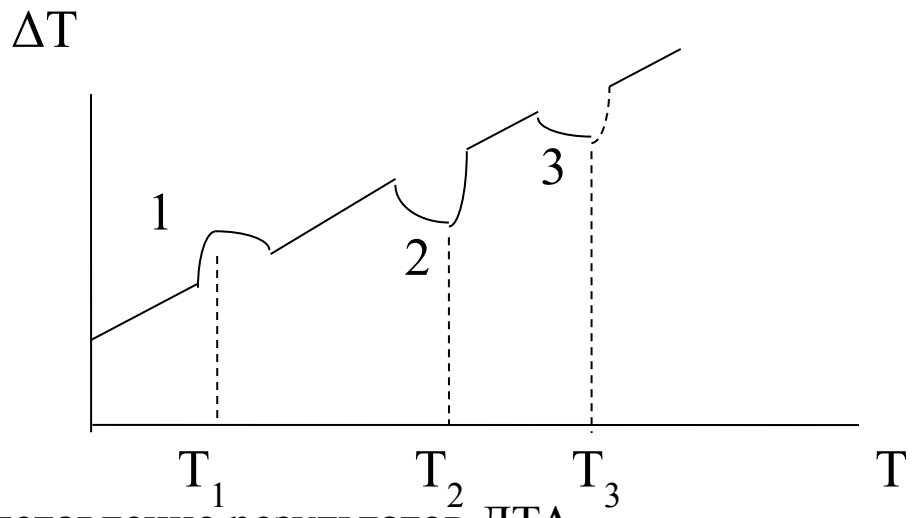


Рис.2.5. Представление результатов ДТА

Учитывая отсутствие термических превращений в образце сравнения по условию постановки эксперимента, каждый экстремум на кривой ДТА, свидетельствующий о расхождении скоростей разогрева анализируемого образца и образца сравнения, является индивидуальной характеристикой первого. Если на кривой проявляется минимум, как пики при T_2 и T_3 на рис.2.3, это свидетельствует об эндотермическом процессе в анализируемом образце – часть подводимого к образцу тепла расходуется на компенсацию его охлаждения за счет этого процесса. Наоборот, при температуре T_1 в анализируемом образце происходит экзотермический процесс, способствующий его более быстрому разогреву по сравнению с образцом сравнения. Значения температуры по оси абсцисс, соответствующие экстремумам, и являются в ДТА аналитическими сигналами, позволяющими идентифицировать аналиты в объекте анализа. Для их количественного определения необходимо проинтегрировать площади соответствующих пиков.

Термогравиметрия

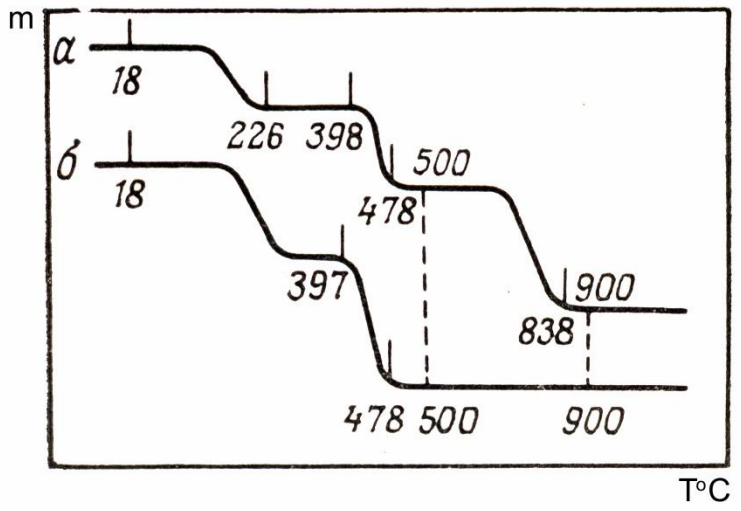
В методе термогравиметрии (ТГ) аналитическим сигналом о химических превращениях, происходящих в анализируемом образце, является его масса, как функция температуры. Иллюстрацией информативности метода ТГ могут служить термогравиметрические кривые оксалатов кальция и магния: рис.2.6. С повышением температуры $CaC_2O_4 \cdot 4H_2O$ сначала теряет воду (в интервале 100-200°С) и переходит в безводную соль. Оксалат кальция устойчив до температуры 400_oС. Выше этой температуры происходит разложение соли на карбонат кальция и оксид углерода (II):

$CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO$

При температуре ~ 700оС происходит разложение карбоната кальция:

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

При 900°С разложение заканчивается.



Дериватография (запись отклонений)
ДТА + термогравиметрия

Результаты термогравиметрии представлены нижней кривой (Регистрируется масса образца, как функция температуры).
Синергетический эффект по сравнению с каждым методом в отдельности

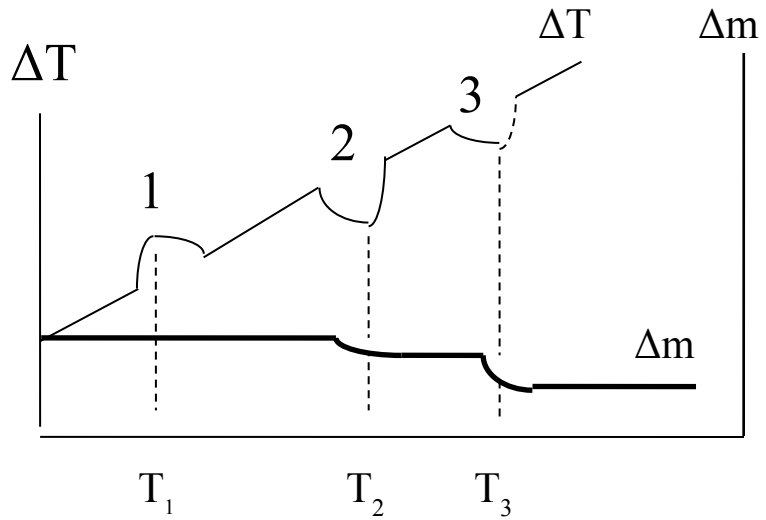


Рис.2.7. Представление результатов дериватографии

T_1 - фазовый переход

T_2 и T_3 - потеря кристаллизационной воды или разложение с выделением газообразных веществ.

Термометрическое титрование

Все рассмотренные термометрические методы являются методами непосредственного (прямого) обнаружения и определения аналитов в объектах анализа. В методе термометрического титрования тепловой эффект химической реакции, проявляющийся в изменении температуры раствора, используется для индикации точки эквивалентности.

:

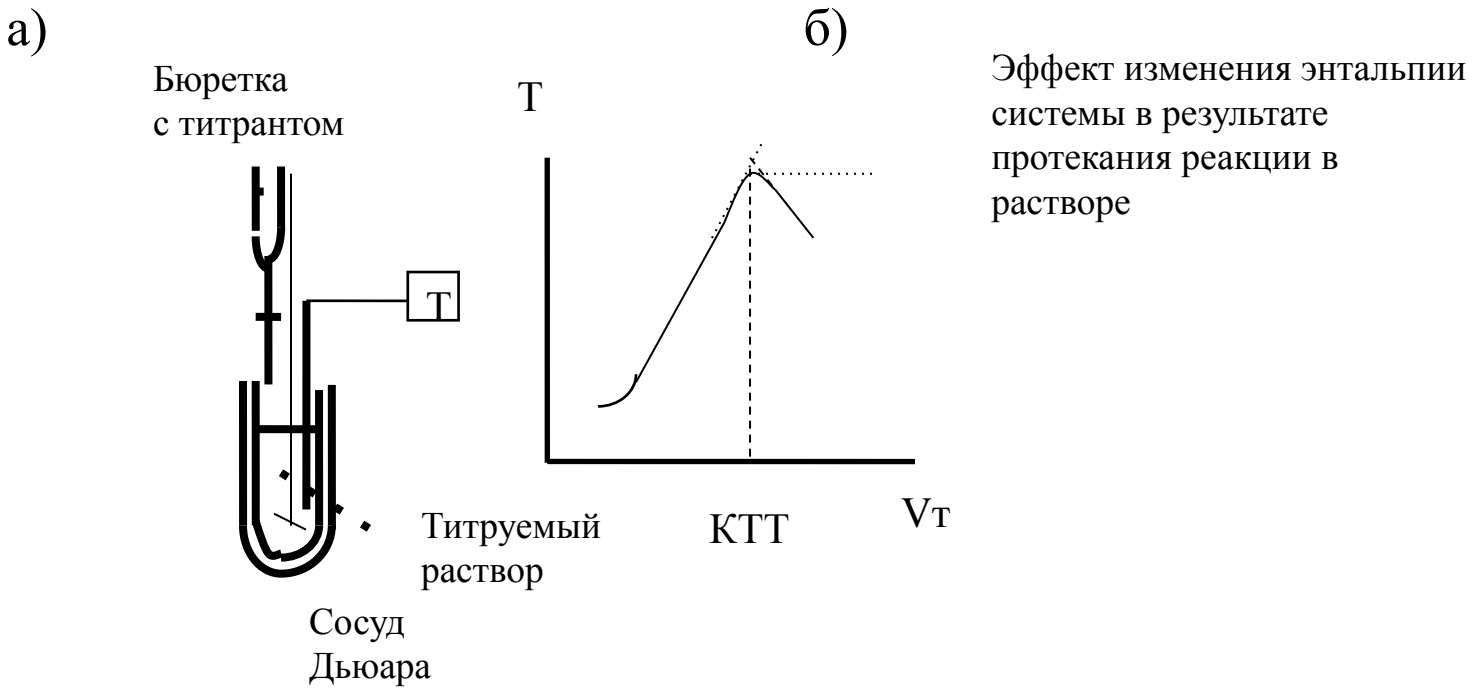
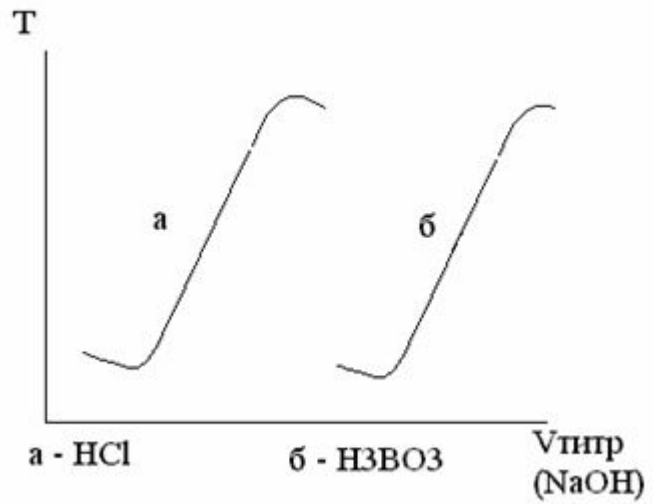


Рис. 2.8. Схема термометрического титрования – (а) и кривая титрования – (б)

Для регистрации кривых термометрического титрования необходимы крайне чувствительные термодатчики, обеспечивающие регистрацию температуры с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$ °С и автоматические системы записи показаний этих датчиков. Природа химических реакций в этом случае не имеет значения. Это могут быть кислотно-основные реакции, реакции комплексообразования, окисления-восстановления и осаждения. Титрование можно проводить, как в водных, так и в неводных средах и даже в расплавах. Так же неважен знак теплового эффекта реакции. Они могут быть как экзо-, так и эндотермическими. Существенна абсолютная величина энтальпии реакции, определяющая чувствительность регистрации точки эквивалентности, т.е. минимально допустимые уровни концентраций титруемых веществ.

Преимущества перед другими способами фиксации КТТ проявляются, например, при титровании слабых кислот (рис.2.9)

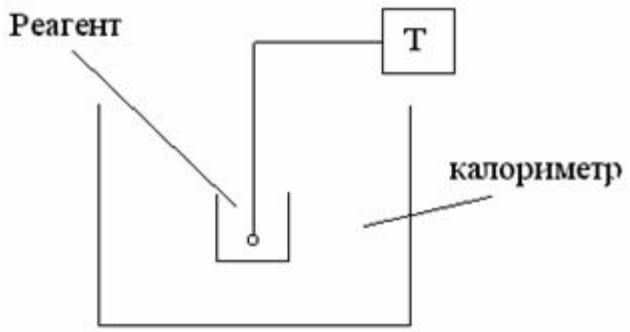
Рис.2.9. Кривые титрования HCl и H_3BO_3



Энтальпиметрия.
Прямая инжекционная энтальпиметрия

Метод энтальпиметрии по своим физико-химическим принципам близок к методу термометрического титрования. Различия проявляются только в схеме анализа: вместо порционного добавления титранта в анализируемый раствор добавляется заведомый избыток реагента (по его стехиометрическому соотношению с аналитом) и количество последнего определяется по количеству выделившегося тепла.

Схема эксперимента (рис.2.10):



в адиабатических условиях в сосуд с анализируемым раствором вводится избыток раствора реагента (точка В по шкале t, соответствующая T_1, рис.2.11)

Обработка результатов анализа:
строится зависимость, представленная на рис.2.11.

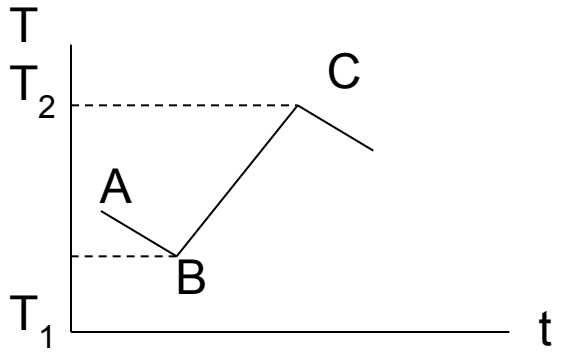


Рис.2.11. Представление результатов энтальпиметрии

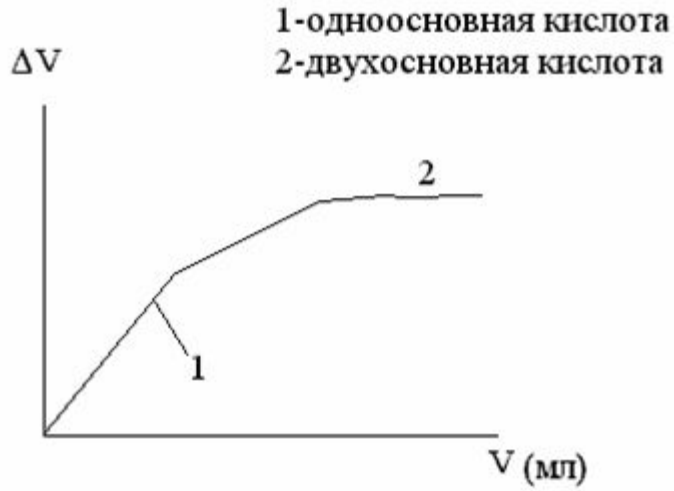
$\Delta T = T_2 - T_1$
$\Delta T = C_x V_x \Delta H_M / K$,
откуда $C_x = \Delta T \cdot K / V_x \cdot \Delta H_M$,
где C_x –молярная концентрация аналита в пробе, V_x - объем пробы, K - теплоемкость системы, $C_x V_x$ - число молей аналита, ΔH_M - мольная энтальпия. К находится в независимом эксперименте по стандарту с известной ΔH_M^o

Дилатометрия

Метод, основанный на измерении линейных или объемных размеров образца, как функции температуры: $\Delta l = \alpha \Delta T$ или $\Delta V = \beta \Delta T$, где α и β - соответственно, коэффициенты линейного и объемного расширения образцов, изменяющиеся при фазовых переходах.

Характеристическое свойство - тепловое расширение особенно информативно при анализе полимеров. Дилатометры - специальные приборы для измерения изменений размеров твердых образцов под действием тепла с точностью до пикометров (10^{-12} м)

Возможно дилатометрическое титрование с регистрацией изменений объёма смеси титруемого раствора и титранта в зависимости от объёма последнего.



Катарометрия

Регистрация изменения состава газовой смеси по результатам измерения силы тока в цепи в специальных ячейках – катарометрах, в которые помещается нагретая спираль, включенная в электрическую цепь. Измеряется сила тока, как функция сопротивления спирали в Зависимости от её температуры. Последняя в свою очередь зависит от Теплопроводности газа, в поток которого помещена спираль.
Очень чувствительный инструмент для регистрации примесей в газах.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ, ПОЛУЧАЕМАЯ ИЗ НАБЛЮДЕНИЙ ЗА ПРОЦЕССАМИ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЛИ ПОГЛОЩЕНИЯ ТЕПЛА ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ВЕЩЕСТВ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.

КАЛОРИМЕТРИЯ. Основные предпосылки.

1. $\Delta H_р = \Sigma \Delta H^o_{кон.} - \Sigma \Delta H^o_{нач.}$, где

$\Delta H^o_{кон.}$ – энтальпия образования конечных продуктов реакции,

$\Delta H^o_{нач.}$ – энтальпия образования веществ, участвующих в реакции.

2.Закон Гесса:

”**Тепловой эффект реакции зависит только от состояния исходных и конечных веществ и не зависит от числа промежуточных продуктов”.**

Схема эксперимента: **В адиабатических условиях взаимодействуют определяемое вещество А и избыточное** (по стехиометрии реакции) **количество реагента Вв реакционном сосуде, помещенном в калориметр, чтобы измерить $\Delta H_р$.**

$$A + B \rightarrow AB \pm \Delta H_р$$

Из пропорции: $\mu - \Delta H_{\mu}$

$x - \Delta H_{p}$

где μ - молярная масса, ΔH_{μ} - мольная энтальпия, x – масса вещества A, находившаяся в калориметре.

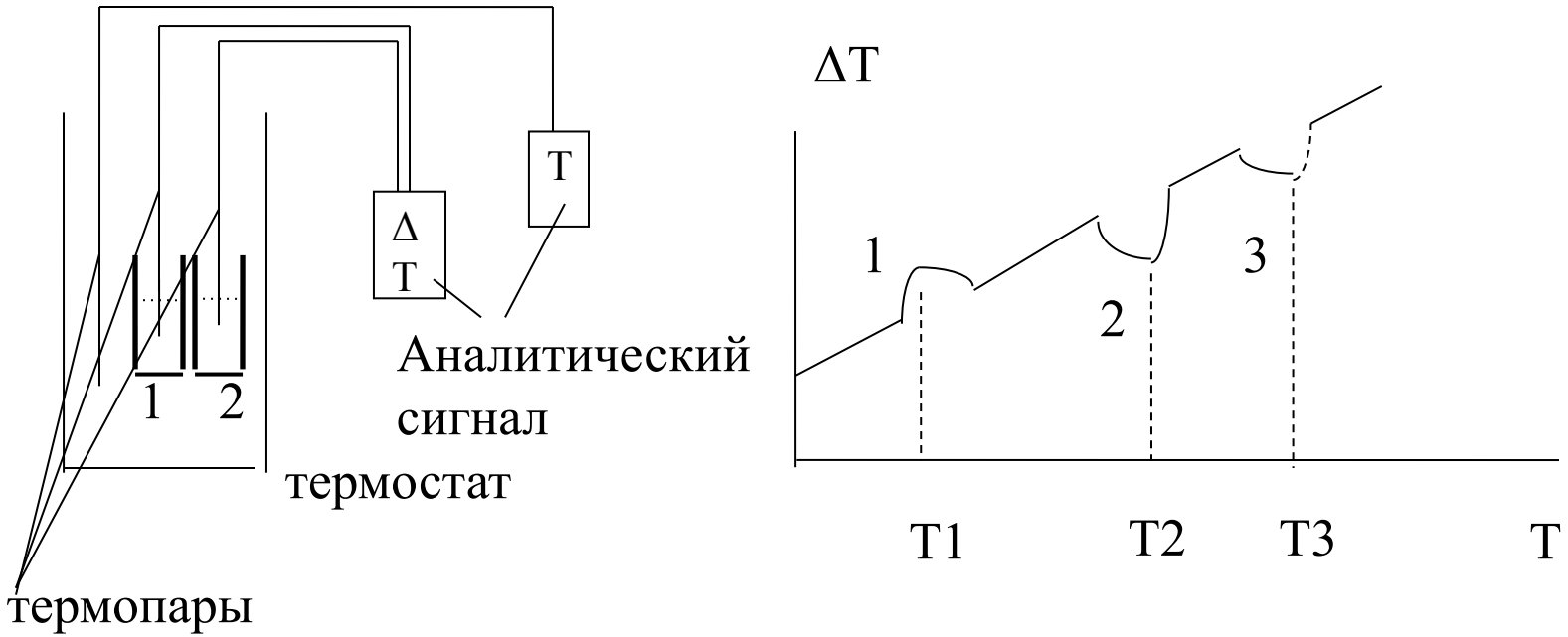
$$x = \frac{\Delta Hp \times \mu}{\Delta H_{\mu}}$$

Практический пример:

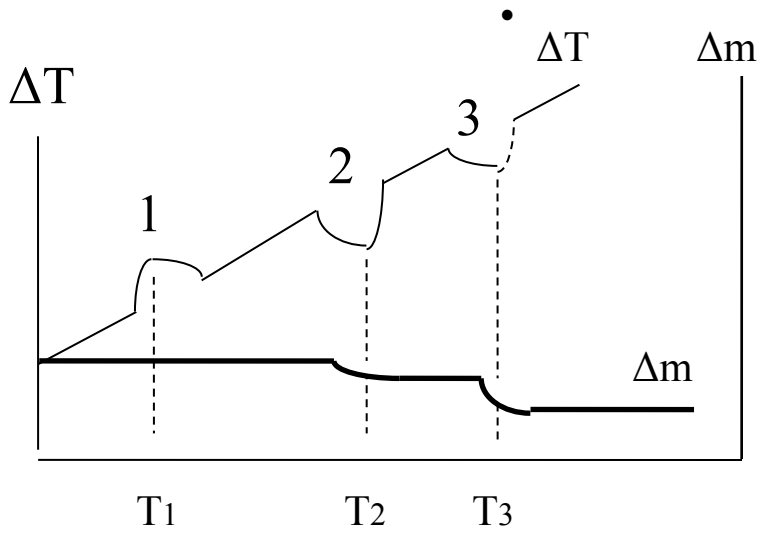
Определение H_2 в воздухе.
Энтальпия реакции
$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ нам известна.
Отбираем в реакционный сосуд пробу воздуха и помещаем в него катализатор, а сосуд в калориметр.

Дифференциальный термический анализ (ДТА)
смысл метода из схемы анализа:

- 1- сосуд с анализируемым веществом
- 2 - сосуд со стандартным инертным веществом,имеющим близкую теплоемкость с анализируемым



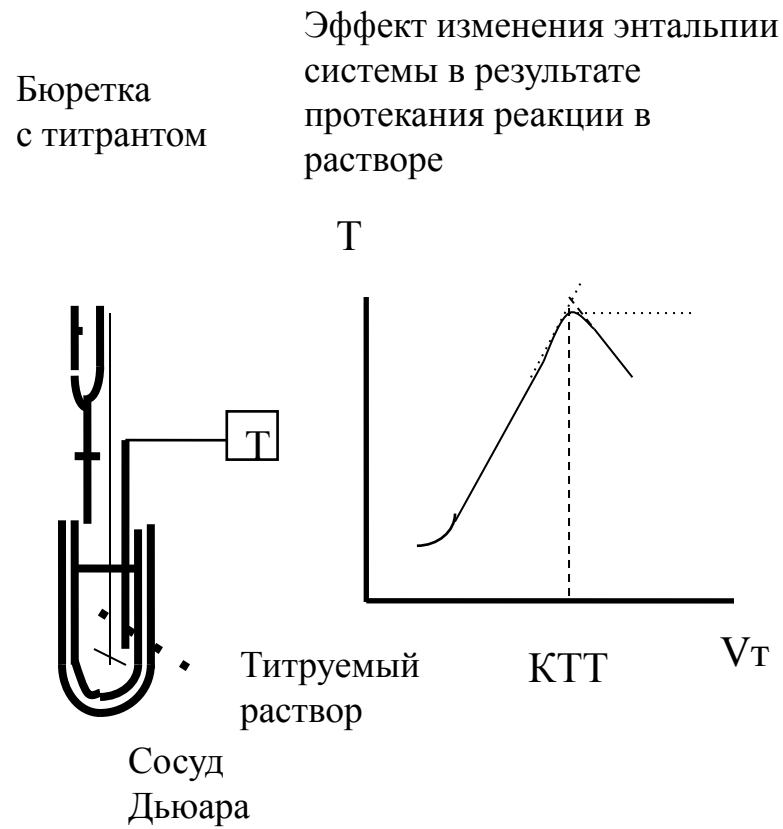
Дериватография (запись отклонений)
ДТА + термогравиметрия
Синергетический эффект



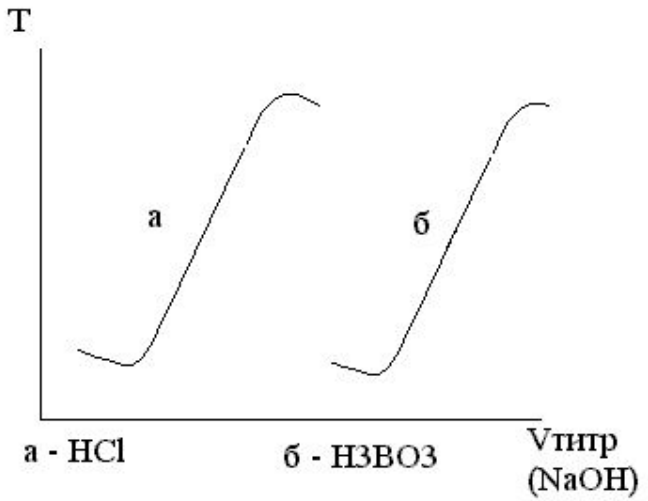
- T_1 - фазовый переход
- T_2 и T_3 - потеря кристаллизационной воды

Термометрическое титрование

- Схема измерений:

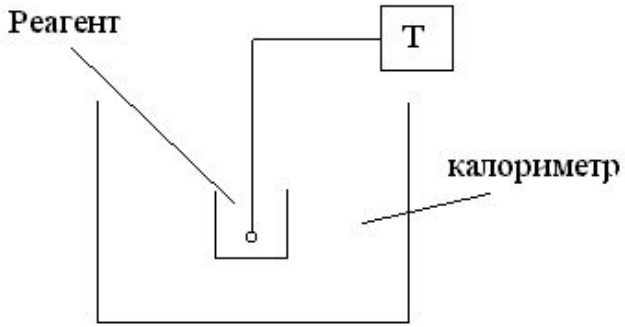


- Преимущества, например, при титровании слабых кислот

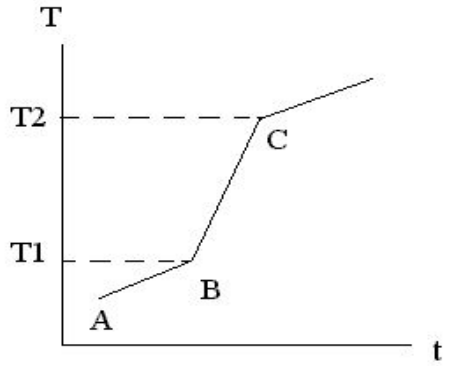


Энтальпиметрия.
Прямая инжекционная энтальпиметрия

- Схема эксперимента:
- в адиабатических условиях в сосуд с анализируемым раствором вводится избыток раствора реагента (точка В по шкале t, соответствующая T1)



- $\Delta T = T2 - T1$
- $\Delta T = C_x V_x \Delta H_\mu / K$,
- где C_x -концентрация в пробе, V_x - объем пробы, K - теплоемкость калориметра, $C_x V_x$ - число молей аналита, ΔH_μ - мольная энтальпия. K находится в независимом эксперименте по стандарту с известной ΔH_μ^0



2.6. Дилатометрия

Метод, основанные на измерении линейных или объемных размеров образца, как функции температуры: l= T или V = T, где и - коэффициенты линейного и объемного расширения образцов, изменяющиеся при фазовых переходах.

Характеристическое свойство - тепловое расширение.

Информативно при анализе полимеров. Дилатометры - специальные приборы для измерения изменений размеров твердых образцов под действием тепла с точностью до пикометров (10^{-12} м)

Возможно дилатометрическое титрование. КТТ находится по изменению объема титранта.