

СОВРЕМЕННАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

для студентов II курса факультета
ФФХИ /отд. Физики/

к.х.н., доцент Нина Борисовна Рожманова

Учебная литература

1. Основы аналитической химии. В 2-х тт. *Под ред. Ю.А. Золотова*. М.: Высшая школа, 2004 (2010, 2014). Т.1. 360 с. Т.2. 504 с.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство. *Под ред. Ю.А. Золотова*. М.: Высшая школа. 2001 (2017). 463 с.
3. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. *Под ред. Ю. А. Золотова*. М.: Высшая школа. 2002. 412 с.
4. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001. 267 с.
4. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2-х ч. М.: Дрофа. 2002. 320, 384 с.
5. *Кристиан Г.* Аналитическая химия. М.: Изд-во Бином. 2009. В 2-х томах. 623 с. 504 с.

Лекция 1 (вводная)

Аналитическая химия – наука, изучающая свойства и химические превращения веществ с целью разработки методов качественного и количественного анализа

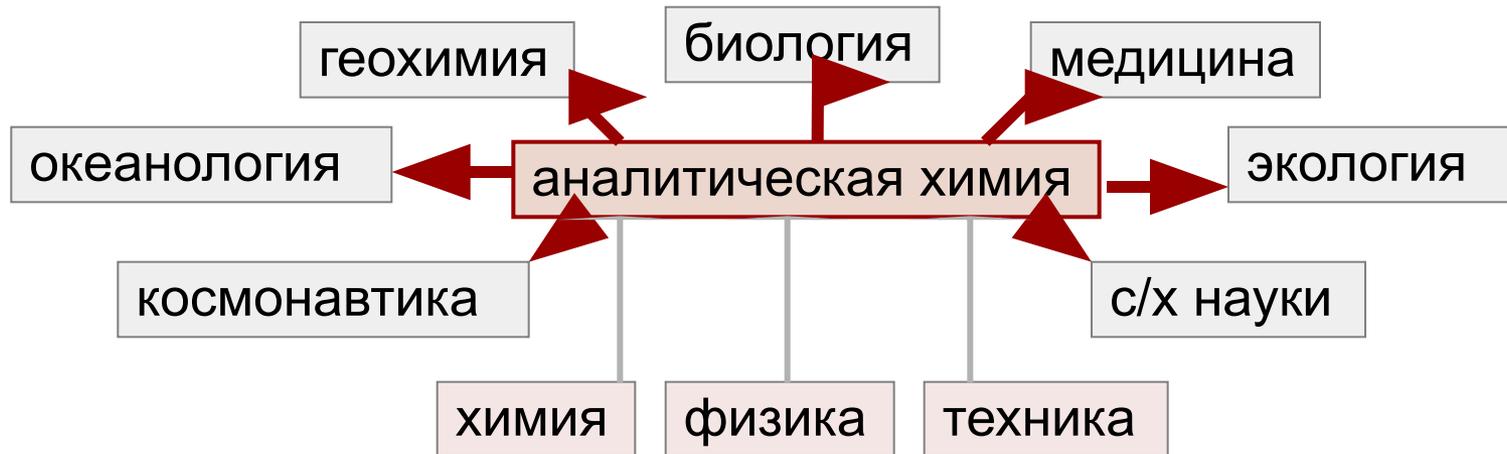
- наука об определении химического состава веществ и отчасти их химического строения, наука о методах и средствах **химического анализа**.

Химический анализ – получение информации о качественном и количественном составе веществ.

ОБЪЕКТЫ АНАЛИЗА:



Место аналитической химии среди других отраслей знания



Классификация химического анализа

виды анализа



по природе определяемых частиц:

- полный
- элементный (C, H₂, O₂, Pb, P)
- вещественный (в виде чего: S, SO₂, K₂SO₄)
- функциональный (структурно-групповой)
- фазовый
- изотопный

по существу решаемой задачи:

валовый – локальный
деструктивный – недеструктивный
контактный – дистанционный
дискретный – непрерывный

Примеры массовых анализов

- Автомобильные выхлопы на СО.
- Контроль состава сырья и готовой продукции во всех отраслях промышленности
- Кровь на сахар.
- Молоко на содержание жира.
- Почвы на азот, фосфор, калий; рН.
- Выдыхаемый воздух водителей на C_2H_5OH .
- Воздух помещений на пары ртути.
- Воды плавательных бассейнов на хлор.

Методы аналитической химии (методики)

сопровождаются **аналитическим сигналом**

Химическое или физическое свойство,
функционально связанной с содержанием компонента,
- **аналитический сигнал**

$$A.C. = f(C)$$

Природа A.C.:

- химические и физико-химические методы /масса осадка, объем раствора , потенциал, сила тока/
- физические методы
- гибридные методы (сочетание разделения и определения)

Химические методы

основаны

- на измерении массы вещества – **ГРАВИМЕТРИЯ**
- на измерении объемов – **ТИТРИМЕТРИЯ**

Этапы анализа:

1. Выбор метода анализа
2. Отбор пробы (“Основы аналитической химии”, Т.1, гл.3)
3. Подготовка пробы к анализу
4. **Проведение измерений**
5. **Обработка результатов анализа**

Характеристики методов анализа:

1. Чувствительность: **A.C. = f(c)**,

A.C. – масса, объем, потенциал, сила тока...

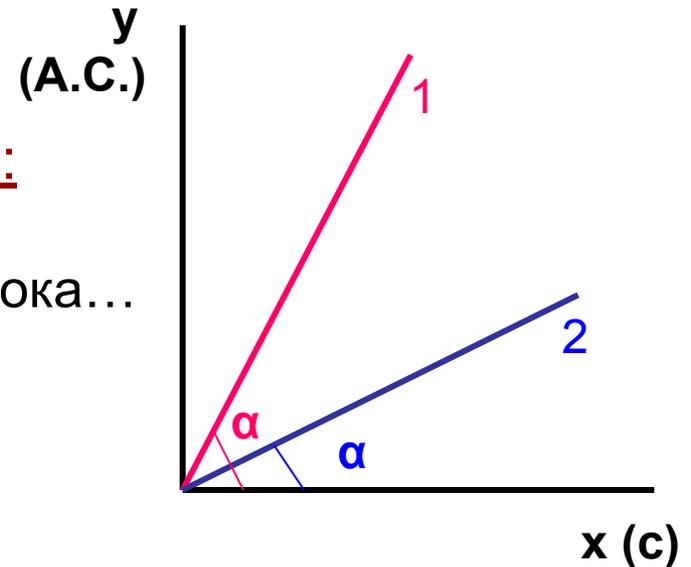
Коэффициент чувствительности – s

$$s = \operatorname{tg} \alpha = \Delta y / \Delta x$$

$$s_1 > s_2$$

2. Предел обнаружения C_{\min}

(диапазон определяемых содержаний)



Концентрация измеряется в г/л, мг/мл, мкг/мл, моль/л (М) и т.д.

Характеристики методов анализа (продолжение):

3. Точность

правильность

отклонение результатов
от истинного содержания

воспроизводимость

рассеяние результатов относ.
среднего, принимаемого за
истинное

4. Избирательность (селективность)

5. Экспрессность

6. Простота анализа

7. Возможность автоматизации

8. Стоимость

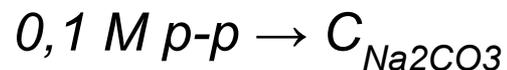
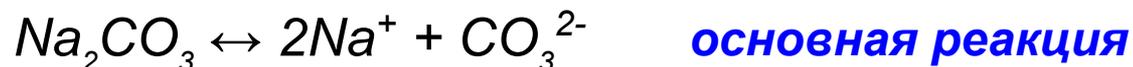
Химические методы → растворы

c_A – **общая** (аналитическая) концентрация компонента А

$[A]$ – **равновесная** концентрация, т.е. концентрация конкретной формы компонента А

a_A – **активность** компонента А

$$C = \Sigma []$$



В кислой среде протекают **конкурирующие реакции** по аниону:



Уравнение материального
баланса:

$$c = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$$

$$[A] = \alpha_A c_A$$

α -коэффициент (молярная доля)

характеризует глубину протекания конкурирующих реакций

$$\alpha_A = \frac{[A]}{c_A}$$

$$0 < \alpha < 1$$

раствор Na_2CO_3



Вывод формулы для вычисления молярной доли – на основе уравнения материального баланса и констант конкурирующих реакций:

$$1. \quad K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_{a,2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$2. \quad c = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}^{(\text{A}^{2-})} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c} = \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2}}{K_{a,1} \cdot K_{a,2} + K_{a,1} \cdot [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

$$\alpha_{\text{HCO}_3^-}^{(\text{HA}^-)} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{c} = \frac{K_{a,1} \cdot [\text{H}^+]}{K_{a,1} \cdot K_{a,2} + K_{a,1} \cdot [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{(\text{H}_2\text{A})} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{c} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a,1} \cdot K_{a,2} + K_{a,1} \cdot [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

Если конкурирующие реакции в системе не протекают:

$$c_A = [A]; \alpha = 1.$$

a_A – **активность** (эффективная, действующая концентрация компонента A), моль/л

$$a_A \leq [A] \leq c_A$$

Мера напряженности электростатического поля в растворе электролита – **ионная сила**:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

Идеальные и реальные системы

Идеальная система – отсутствуют электростатические и химические взаимодействия:

$$E_{AA} = E_{BB} = E_{AB} \quad I \sim 0$$

$$a_A = [A] = c_A$$

В реальной системе

а) Электростатические взаимодействия – $I > 0$

$$E_{AA} \neq E_{BB} \neq E_{AB} \quad [A] \neq a_A$$

приводят к отклонениям свойств растворов от идеальных (особенно для растворов электролитов)

Но: $c_A = [A]$, т.к. не протекают конкурирующие реакции.

$$a_A = \gamma_A [A]$$

γ_A – коэффициент активности,

мера электростатических взаимодействий в растворах электролитов; $\gamma = f(I)$

Для бинарного электролита: $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}$

Если $\gamma < 1$, то $a_A < [A]$

Коэффициенты активности индивидуальных ионов
вычисляют по формулам Дебая-Хюккеля

1. $\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$ ($I \leq 0,01 \text{ M}$) A~0,5
B~0,33
a~3 Å

2. $\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$ ($I = 0,01 - 0,1 \text{ M}$)

A и **B** – константы, зависящие от T и ε растворителя,
a – минимальное расстояние между двумя взаимодействующими ионами (константа, учитывающая размеры ионы)

В разбавленных растворах - при $I \rightarrow 0$ величина $\gamma_i \rightarrow 1$
При $I < 1 \cdot 10^{-4}$ раствор можно считать идеальным

Экспериментально можно определить только средний коэффициент активности γ_{\pm}

Для электролита $A_m B_n$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[m+n]{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n}$$

б) Химические взаимодействия

$I > 0$, $\alpha < 1$, поэтому $a_A \neq [A] \neq c_A$

Компоненты системы могут одновременно участвовать в нескольких равновесиях. Одна из реакций **главная**, остальные – **побочные (конкурирующие)**.

$$\alpha = f(K, c)$$

$$\alpha_A = \frac{[A]}{c_A}$$

Итак, в реальной системе: $a_A = \gamma_A [A] = \gamma_A \alpha_A c_A$

В каком интервале лежат значения коэффициента активности и молярной доли?

$$\gamma \sim 1 - 0,3$$

$$\alpha \sim 1 - 10^{-30}$$

В концентрированных растворах $I > 1 \text{ M}$

$\gamma > 1!$ (в 12 M HCl : $\gamma_{\pm} = 58$)

Химическое равновесие в гомогенной системе

При равновесии в химической системе $\Delta G = 0$



← свободная
энергия
Гиббса

термодинамическая
константа
равновесия

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$K = f(T, P, p\text{-ль})$$

Закон действующих масс

Для **идеальных систем** в состоянии химического равновесия отношение произведения **концентраций продуктов** реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, и произведению **концентраций исходных веществ**, есть величина постоянная при данной температуре, давлении и в данном растворителе

$K > 1$ – реакция протекает \rightarrow (в прямом направлении)

$K < 1$ – реакция протекает \leftarrow (в обратном направлении)

Значение константы равновесия позволяет оценить направление и глубину протекания химической реакции

Концентрационные константы равновесий в гомогенной системе

реальная

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$K = f(T, P, I)$$

условная

$$K' = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}$$

$$K' = f(T, P, I, \alpha)$$

т.к.

$$a_i = \gamma_i \alpha_i c_i$$

$$K' = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} = K \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d} \cdot \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d}$$

Для выполнения расчетов:

1. Если можно пренебречь влиянием конкурирующих реакций, $\alpha=1$, $K'=K$.
Необходимо учитывать только электростатические взаимодействия ($\gamma \neq 1$).
2. Если $\gamma = 1$ (очень разбавленные растворы), $\alpha=1$, то $K' = K = K^0$
3. Если влияние электростатических взаимодействий \ll химических, то полагаем $K \approx K^0$, рассчитываем только α -коэффициент.

Константы равновесий в гетерогенной системе



Термодинамическая

$$K_S^0 = a_A^m a_B^n$$

$$a_{\text{A}_m\text{B}_n} = 1$$

Реальная
(концентрационная)

$$K_S = [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

Условная

$$K'_S = C_A^m C_B^n$$

$$K'_S = \frac{K_S^0}{\gamma_A^m \gamma_B^n \alpha_A^m \alpha_B^n}$$

Задача: вычислить реальную константу диссоциации $K_{a,1}$ для янтарной кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ (HA) в присутствии 0,0164 М раствора K_2SO_4 , если $K_{a,1}^0 = 6,5 \times 10^{-5}$.



Ионная сила:

$$I = \frac{1}{2} ([\text{K}^+] z_{\text{K}^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}] z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \\ = \frac{1}{2} (0,0328 \times 1^2 + 0,0164 \times 2^2) = 0,05 \text{ M}$$

Диссоциация кислоты:



$$K_{a,1}^0 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

При $I = 0,05$: $\gamma_{\text{HA}} = 1$, $\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{A}^-} = 0,84$ (справочные данные)

$$K_{a,1} = K_{a,1}^0 \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \frac{1}{(0,84)^2} = 9,1 \cdot 10^{-5}$$

Если $\gamma < 1$, то $K_a^0 < K_a$ (диссоциирует сильнее)

Титриметрические методы анализа

Достоинства: быстрота; универсальность; высокая точность ($s_r < 0,2 - 0,5\%$); низкая стоимость; простота.

Недостатки: низкая чувствительность.

Классические титриметрические методы пригодны при определении $>0,5\%$.

Вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Конец реакции – **точка эквивалентности (Т.Э.)**
(определяют **К.Т.Т.**)

Реагент – **титрант** (первичный стандарт, вторичный стандарт)

Процесс – **титрование**

Индикатор (вспомогательное вещество)



Сущность метода титриметрии

– о содержании определяемого компонента **A** судят по **объему** раствора реагента **T** с **точно известной концентрацией**, в эквивалентных количествах прореагировавшего с определяемым компонентом.

Измеряют **объемы** реагирующих веществ.

Процесс добавления реагента Т к определяемому компоненту А до тех пор, пока они не прореагируют в эквивалентных количествах, называют **ТИТРОВАНИЕМ** → **ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД.**

Раствор реагента с точно известной концентрацией – **ТИТРАНТ.**

Определение к.т.т.:

Визуальное (индикаторы, без индикаторов – KMnO_4)

Физико-химическое (Е, I, А, ...) – резкое изменение физического свойства раствора в т.э.

Требования к реакциям в титриметрии

- Строгая стехиометричность (только «по одному уравнению»)
- Отсутствие конкурирующих реакций
- Практически необратимая реакция
- Высокая скорость
- Возможность надежного фиксирования точки эквивалентности (к.т.т.)
- Доступные и дешевые реагенты (титранты, стандарты)

Классификация титриметрических методов

1. По типу реакций, положенных в основу

1. Кислотно-основное титрование



2. Окислительно-восстановительное титрование



3. Комплексометрическое титрование



4. Осадительное титрование



2. По способу выполнения

1. Прямое $\text{A} + \text{T}$

2. Обратное $\text{A} + \text{B}(\text{изб}) + \text{T}$

3. Заместительное $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$

+

T

(A – аналит, T – титрант)

3. По способу проведения

- Метод пипетирования (титрования равных порций раствора (т.е. аликвот)
- Метод отдельных навесок

Стандартные растворы

Раствор с известной концентрацией называют **стандартным раствором**

Первичные стандартные растворы готовят растворением точного количества химического вещества в определенном объеме

Вторичные стандарты – растворы, концентрацию которых определяют (стандартизируют) по первичному стандартному раствору

Первичные стандарты	Вторичные стандарты
Na_2CO_3	HCl
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaOH
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	KMnO_4
ЭДТА	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	AgNO_3
и др.	и др.

Требования к первичному стандарту:

1. Строго установленный химический состав
2. Получение в химически чистом виде (и наличие метода контроля чистоты)
3. Устойчивость к воздействию компонентов атмосферы (H_2O , CO_2 , и др.)
4. Большая молекулярная масса эквивалента
5. Доступность и дешевизна

Кривые титрования

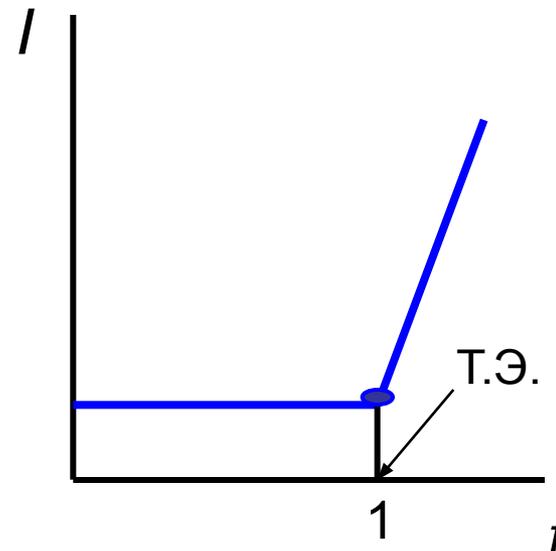
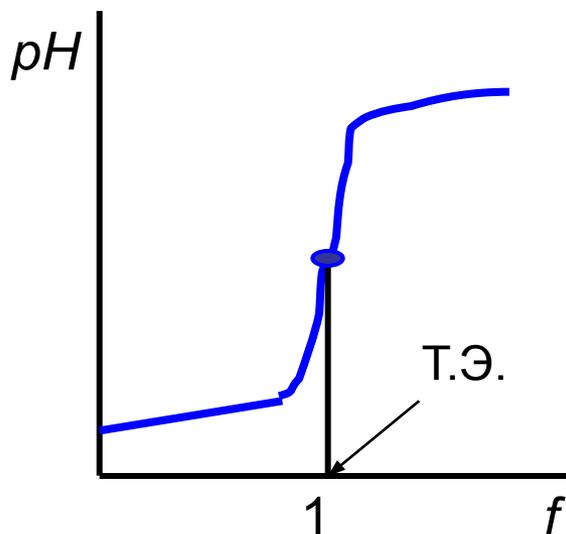
графическая зависимость параметра (рН, рМ, Е, I) от состава раствора
(V - объем титранта, f - степень оттитрованности)

V_T – объем титранта, добавленный к данному моменту титрования,

V_0 – исходный объем титруемого вещества,
 c_0 и c_T – концентрации титруемого вещества и титранта.

$$f = \frac{n_T}{n_0} = \frac{c_T V_T}{c_0 V_0}$$

До Т.Э. $f < 1$, в Т.Э. $f = 1$, после Т.Э. $f > 1$



Закон кратных отношений

вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах:

$$n_1 = n_2$$



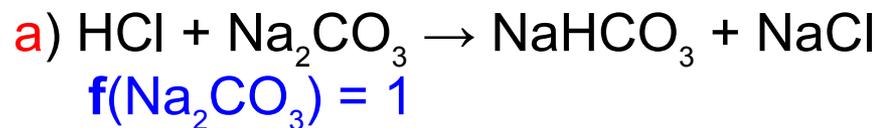
$(b/a) = f_B$ – фактор эквивалентности вещества В в данной реакции

$f_A = 1$ - фактор эквивалентности вещества А в данной реакции

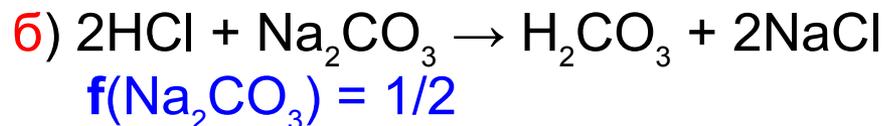
Эквивалент -

– молекула, атом, ион ($f = 1$) или часть молекулы ($f \neq 1$, $a \neq b$) - условная частица, равноценная **одному иону водорода** или **одному электрону** в данной реакции (кислотно-основной или окислительно-восстановительной).

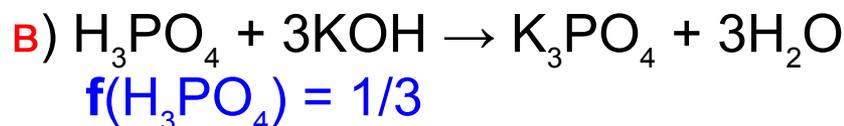
Примеры:



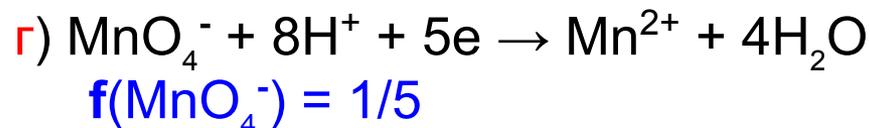
Эквивалент – 1 молекула Na_2CO_3



Эквивалент – 1/2 молекулы Na_2CO_3
($\text{HCl} + 1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 1/2 \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$)



Эквивалент – 1/3 молекулы H_3PO_4



Эквивалент – 1/5 молекулы KMnO_4

Единица измерения количества вещества (количества частиц) – моль

1 Моль – количество вещества, которое содержит столько частиц, сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг изотопа ^{12}C , т.е. $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$

Масса одного моля – **молярная масса** (кг/моль, г/моль)

Масса одного моля эквивалентов (**эквивалентная масса**)

= молярная масса $\times f$

Молярная концентрация – количество вещества в 1 л, выраженное в молях (эквивалента)

Например, 0,1 М HCl; 0,01 М HCl

$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \text{ М}$ (а)

$C(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \text{ М}$ (б)

Точка эквивалентности:

$$n_1 = n_2$$
$$n_1 = C_1 V_1 \qquad n_2 = C_2 V_2$$

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2}$$

(где C выражена в молях эквивалента на литр)