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

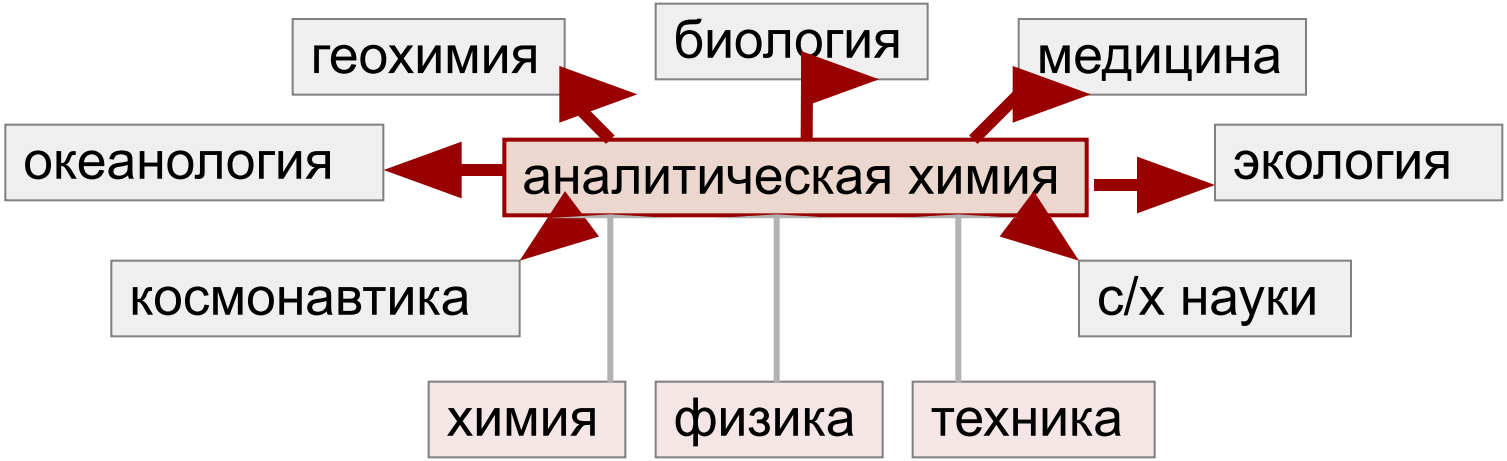
- наука об определении химического состава веществ и отчасти их химического строения, наука о методах и средствах химического анализа.

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

ОБЪЕКТЫ АНАЛИЗА:

**Количество анализов по данным Американского химического общества*

Место аналитической химии среди других отраслей знания



Классификация химического анализа

виды анализа

проблема

метод

объект

компонент

<u>по общей задаче:</u>

качественный:

что?

количественный:

сколько?

<u>по природе определяемых частиц:</u>

- полный
- элементный (C, H_2, O_2, Pb, P)
- вещественный (в виде чего: S, SO_2, K_2SO_4)
- функциональный (структурно-групповой)
- фазовый
- изотопный

<u>по существу решаемой задачи:</u>

валовый – локальный

деструктивный – недеструктивный

контактный – дистанционный

дискретный – непрерывный

Примеры массовых анализов

- Автомобильные выхлопы на CO.
- Контроль состава сырья и готовой продукции во всех отраслях промышленности
- Кровь на сахар.
- Молоко на содержание жира.
- Почвы на азот, фосфор, калий; pH.
- 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**

$$\text{А.С.} = f(\text{C})$$

Природа А.С.:

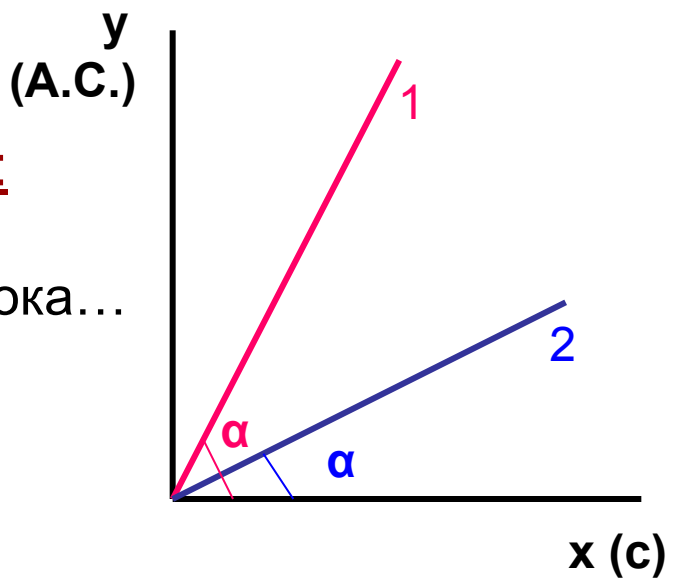
- химические и физико-химические методы /масса осадка, объем раствора , потенциал, сила тока/
- физические методы
- гибридные методы (сочетание разделения и определения)

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: **А.С. = f(c),**

А.С. – масса, объем, потенциал, сила тока…

Коэффициент чувствительности – s

$$s = tg\ \alpha = \Delta y/\Delta x$$

$$s_1 > s_2$$

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

$$C = \Sigma [\ ]$$

$Na_2CO_3 \leftrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$ ***основная реакция***

0,1 М р-р $\rightarrow C_{Na2CO3}$

В кислой среде протекают конкурирующие реакции по аниону:

$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$; *константа* $K_{a2}=[H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$

$HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$; *константа* $K_{a1}=[H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3]$

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 < α < 1

раствор Na_2CO_3

$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$

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

1. $$K_{a,1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \qquad K_{a,2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

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

$$\alpha_{\underset{(A^{2-})}{CO_3^{2-}}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{c} = \frac{K_{a,1}\cdot K_{a,2}}{K_{a,1}\cdot K_{a,2} + K_{a,1}\cdot[H^+] + [H^+]^2}$$

$$\alpha_{\underset{(HA^-)}{HCO_3^-}} = \frac{[HCO_3^-]}{c} = \frac{K_{a,1}\cdot[H^+]}{K_{a,1}\cdot K_{a,2} + K_{a,1}\cdot[H^+] + [H^+]^2}$$

$$\alpha_{\underset{(H_2A)}{H_2CO_3}} = \frac{[H_2CO_3]}{c} = \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}\cdot K_{a,2} + K_{a,1}\cdot[H^+] + [H^+]^2}$$

Если конкурирующие реакции в системе не протекают:

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

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

$$a_A \le [A] \le c_A$$

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:

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

$a_A = [A] = c_A$

В реальной системе

а) Электростатические взаимодействия – I > 0

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

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* ≤ 0,01 *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 *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 → 0 величина $\gamma_i \to 1$
При I < $1 \cdot 10^{-4}$ раствор можно считать идеальным

Экспериментально можно определить только средний коэффициент активности $\gamma_\pm$

Для электролита A_mB_n

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

б) Химические взаимодействия

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

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

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

$\alpha = f(K, c)$

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 $I > 1$ М

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

Химическое равновесие в гомогенной системе

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

свободная энергия Гиббса

$$aA + bB = cC + dD$$

термодинамическая константа равновесия

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

K = f (T, P, р-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 ⟶ (в прямом направлении)

K < 1 – реакция протекает ⟵ (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, α)

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 << химических, то полагаем $K \approx K^0$, рассчитываем только α-коэффициент.

Константы равновесий в гетерогенной системе

$$mA + nB = A_mB_n \downarrow$$

Термодинамическая

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

$$a_{A_mB_n} = 1$$

Реальная (концентрационная)

$$K_S = [A]^m [B]^n$$

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 $HOOC\text{-}(CH_2)_2\text{-}COOH$ (HA) в присутствии 0,0164 М раствора K_2SO_4, если $K^0_{a,1} = 6{,}5 \times 10^{-5}$.

$$K_2SO_4 = 2K^+ + SO_4^{2-}$$

Ионная сила:

$$I = \tfrac{1}{2}([K^+]z^2_{K^+} + [SO_4^{2-}]z^2_{SO_4^{2-}}) =$$

$$= \tfrac{1}{2}(0{,}0328 \times 1^2 + 0{,}0164 \times 2^2) = 0{,}05M$$

Диссоциация кислоты:

$$HA = H^+ + A^-$$

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

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

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

Если **γ<1**, то **$K^0_a < K_a$** (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:

$$C_1V_1=C_2V_2$$

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

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

Процесс – **титрование**

Индикатор (вспомогательное вещество)

A + T ↔ продукты

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 (E, I, A, …) – 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

      $HA + B^- \leftrightarrow HB + A^-$
   2. Окислительно-восстановительное титрование

      $Ox_1 + Red_2 \leftrightarrow Red_1 + Ox_2$
   3. Комплексометрическое титрование

      $M + L \leftrightarrow ML$
   4. Осадительное титрование

      $M + X \leftrightarrow MX\downarrow$(тв)
2. **По способу выполнения**
   1. Прямое A + T
   2. Обратное A + B(изб) + T
   3. Заместительное A + B → C + 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 (стандартизуют) по первичному стандартному раствору

Первичные стандарты	Вторичные стандарты
Na_2CO_3	HCl
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	NaOH
$Na_2B_4O_7$	$KMnO_4$
ЭДТА	$Na_2S_2O_3$
$K_2Cr_2O_7$	$AgNO_3$
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

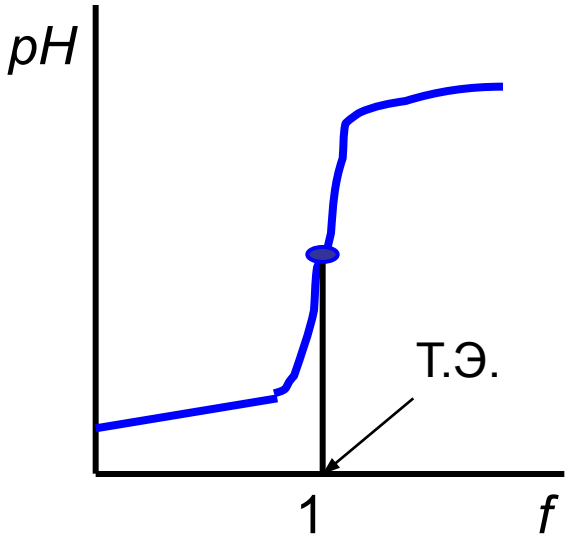
Кривые титрования

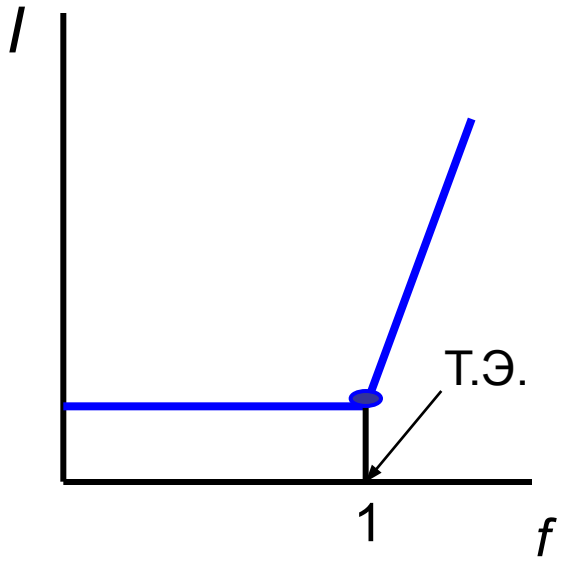
графическая зависимость параметра (pH, pM, E, I) от состава раствора
(**V** - объем титранта, **f** - степень оттитрованности)

$\mathbf{V_T}$ – объем титранта, добавленный к данному моменту титрования,
$\mathbf{V_0}$ – исходный объем титруемого вещества,
$\mathbf{c_0}$ и $\mathbf{c_T}$ – 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:

$n_1 = n_2$

$aA + bB \longrightarrow$ продукты

$A + (b/a)B \rightarrow$ продукты (a > b)

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

$f_A = 1$ - фактор эквивалентности вещества A 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:

а) $HCl + Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$

f(Na_2CO_3) = 1

Эквивалент – 1 молекула Na_2CO_3

б) $2HCl + Na_2CO_3 \rightarrow H_2CO_3 + 2NaCl$

f(Na_2CO_3) = 1/2

Эквивалент – 1/2 молекулы Na_2CO_3

($HCl + 1/2\ Na_2CO_3 \rightarrow 1/2\ H_2CO_3 + NaCl$)

в) $H_3PO_4 + 3KOH \rightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$

f(H_3PO_4) = 1/3

Эквивалент – 1/3 молекулы H_3PO_4

г) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

f(MnO_4^-) = 1/5

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. $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ **моль**$^{-1}$

Масса одного моля – молярная масса (кг/моль, г/моль)
Масса одного моля эквивалентов (эквивалентная масса)
= молярная масса x f

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

Например, 0,1 М HCl; 0,01 М HCl

$C(Na_2CO_3) = 0{,}1$ М (а)

$C(1/2\ Na_2CO_3) = 0{,}1$ М (б)

Точка эквивалентности:

$$n_1 = n_2$$

$$n_1 = C_1V_1 \qquad n_2 = C_2V_2$$

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2}$$

(где *C* выражена в молях эквивалента на литр)