

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

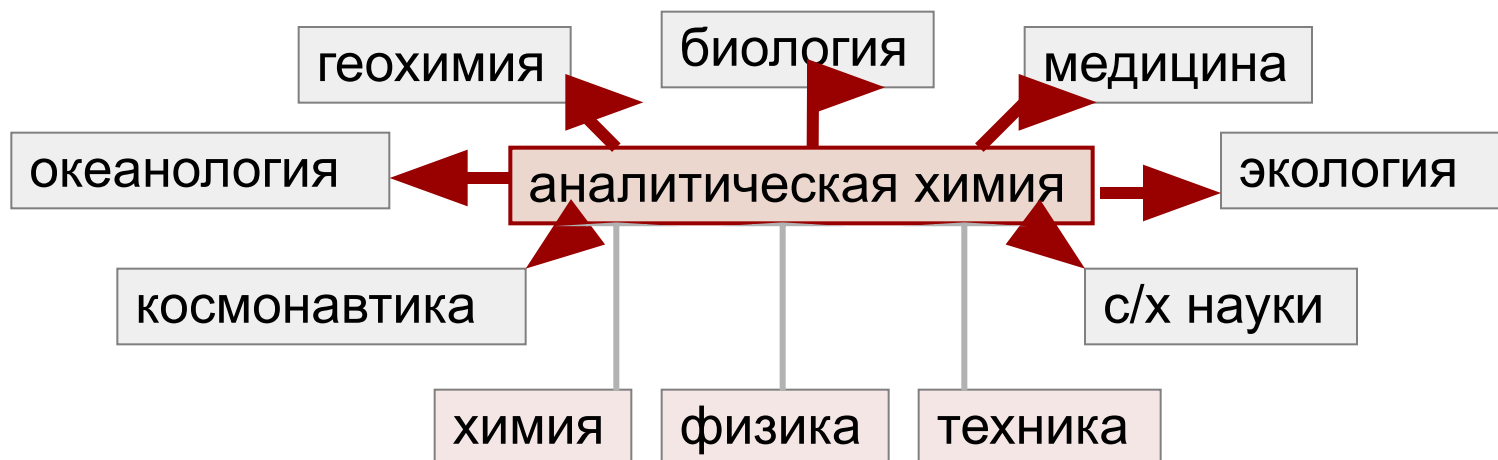
- наука об определении химического состава веществ и отчасти их химического строения, наука о методах и средствах **химического анализа**.

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...

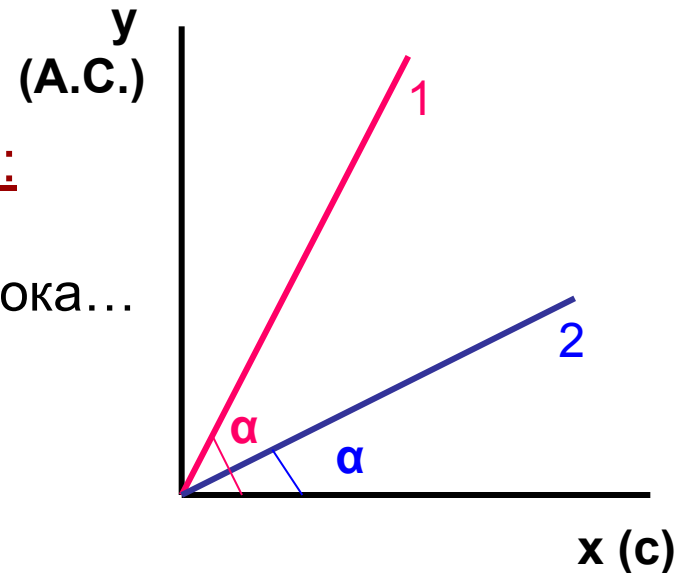
Коэффициент чувствительности – s

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

$$s_1 > s_2$$

2. Предел обнаружения C_{\min}

(диапазон определяемых содержаний)



Концентрация измеряется в г/л, мг/мл, мкг/мл, моль/л (M) 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

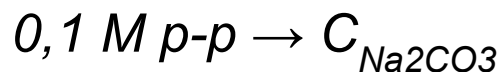
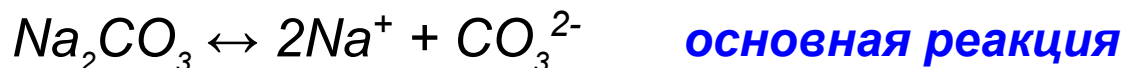
Химические методы растворы

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:

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

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

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

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

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{(H_2A)} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{c} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a,1} \cdot K_{a,2} + K_{a,1} \cdot [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

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. $\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$

$(I \leq 0,01 \text{ M})$

$A \sim 0,5$

$B \sim 0,33$

$a \sim 3 \text{ \AA}$

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?

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

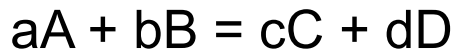
$$\alpha \sim 1 - 10^{-30}$$

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 $\Delta G = 0$



термодинамическая
константа
равновесия

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

свободная
энергия
Гиббса

$$K = f(T, P, p\text{-ль})$$

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.

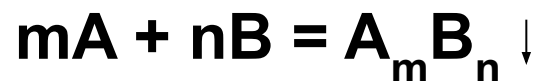
$$a_i = \gamma_i \alpha_i c_i$$

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

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)

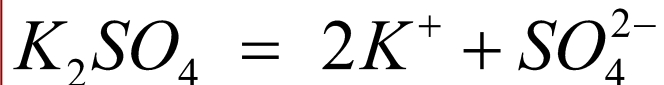
$$K_S = [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

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 $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{\quad} \text{C} + \text{D}$

+

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

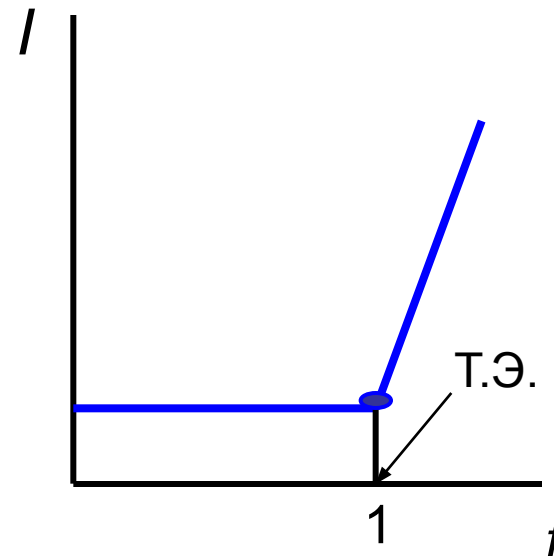
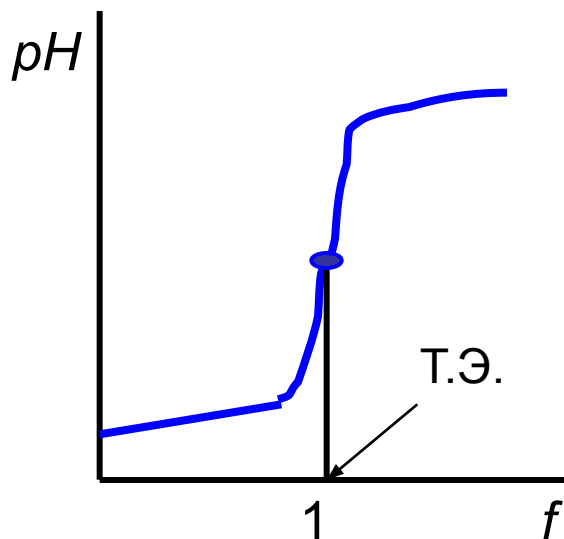
V_T – объем титранта, добавленный к данному моменту титрования,

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:

$$n_1 = n_2$$



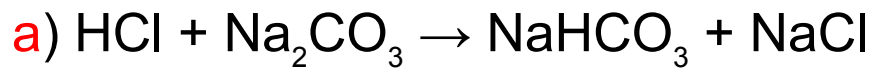
$(b/a) = f_B$ – фактор эквивалентности вещества В в данной реакции

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

Эквивалент -

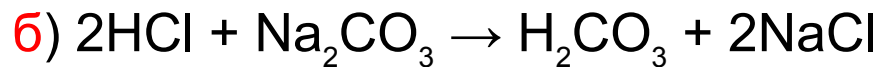
– молекула, атом, ион ($f = 1$) или часть молекулы ($f \neq 1$, $a \neq b$) - условная частица, равноценная **одному иону водорода** или **одному электрону** в данной реакции (кислотно-основной или окислительно-восстановительной).

Примеры:



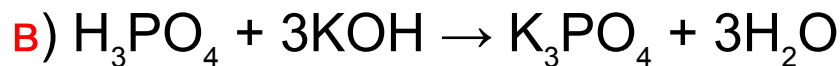
$$f(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$$

Эквивалент – 1 молекула Na_2CO_3



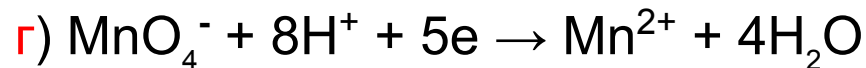
$$f(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$$

Эквивалент – 1/2 молекулы Na_2CO_3



$$f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$$

Эквивалент – 1/3 молекулы H_3PO_4



$$f(\text{MnO}_4^-) = 1/5$$

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

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)