

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет»

Л.П. Поддубных

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

*Методические указания
для самостоятельной работы студентов
и индивидуальные домашние задания*

Красноярск 2014

Рецензент
Г.С. Дежина, канд. хим. наук, доцент КрасГАУ

Поддубных, Л.П.

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: *метод. указания для самостоятельной работы студентов и индивидуальные домашние задания* / Л.П. Поддубных; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2014. – 84 с.

Включают основные теоретические вопросы аналитической химии, примеры решения задач, варианты контрольных заданий, вопросы для самопроверки, список литературы, справочные материалы, необходимые при решении задач.

Предназначено для студентов Института пищевых производств, обучающихся по направлениям подготовки 260200.62 «Продукты питания животного происхождения» и 260100.62 «Продукты питания из растительного сырья».

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Красноярского государственного аграрного университета

© Поддубных Л.П., 2014
© ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет», 2014

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – это наука об определении химического состава веществ и отчасти их химического строения (Золотов Ю.А.).

По своим целям аналитическая химия делится на два раздела: качественный и количественный анализ. Цель качественного анализа – обнаружение элементов или ионов, входящих в состав вещества. Целью количественного анализа является определение масс или концентраций компонентов, составляющих вещество. Для решения этих задач аналитическая химия пользуется химическими реакциями и физическими свойствами веществ. Поэтому аналитическую химию можно определить как науку о химических, физико-химических и физических методах изучения состава вещества.

Данное издание не заменяет рекомендуемые обязательные учебники по курсу, а лишь является необходимым дополнением к этим учебникам. Изданные в последние годы учебники по аналитической химии хорошо отражают современное состояние науки, ее роль в обществе. Учебники содержат много разнообразных сведений, обусловленных, прежде всего, спецификой аналитической химии, находящейся на стыке многих наук, ее самобытностью как области научного знания, связях с другими науками и огромной практической значимостью в жизни общества. Аналитическая химия – это не просто наука, накапливающая и систематизирующая знания. Без эффективного использования результатов исследований в этой области невозможно функционирование ведущих отраслей промышленности и сельского хозяйства, систем охраны окружающей среды и здравоохранения, оборонного комплекса, космических исследований, а также развитие многих смежных научных областей.

Издание составлено в соответствии с программой курса «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». В нем содержатся разделы, соответствующие рабочей программе, по которым предусмотрено решение контрольных задач. Каждый из этих разделов включает краткое изложение основных теоретических вопросов, систематизирующих самостоятельно изученный студентом материал учебника и акцентирующих его внимание на узловые моменты рассматриваемого раздела и его положение в общей структуре дисциплины. Также в издание включен материал, относящийся к рассмотрению теоретических основ аналитической химии, классических методов качественного и количественного анализа и физико-химических методов анализа.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Курс «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» изучается студентами Института пищевых производств в третьем семестре.

Приступая к изучению курса, целесообразно вначале ознакомиться с программой. Далее необходимо перейти к изучению отдельных тем программы по учебнику, руководствуясь данными методическими рекомендациями. После изучения каждой темы нужно ответить на вопросы для самопроверки и решить типовые задачи. Только после этого следует перейти к выполнению контрольной работы.

Задания для самостоятельной работы расположены непосредственно после методических советов, вопросов для самопроверки по данной теме и примеров решения типовых задач. Задания имеют сквозную нумерацию. Каждый студент выполняет задание согласно своему варианту, определяемому по двум последним цифрам шифра в зачетной ведомости.

При оформлении работы необходимо полностью переписать условие задачи, привести ее решение и теоретическое обоснование полученного результата. Работа должна быть аккуратно оформлена. Для замечаний преподавателя оставляются поля. В конце работы следует указать используемую литературу, поставить свою подпись и дату выполнения работы. Выполненная работа должна быть представлена на кафедру химии для проверки.

При получении проверенной контрольной работы надо внимательно ознакомиться с замечаниями преподавателя и сделать соответствующие дополнения и исправления.

Варианты контрольных заданий

Номер варианта	Номер задания													
	1	1	11	21	31	41	51	61	71	81	91	101	111	121
2	2	12	22	32	42	52	62	72	82	92	102	112	122	132
3	3	13	23	33	43	53	63	73	83	93	103	113	123	133
4	4	14	24	34	44	54	64	74	84	94	104	114	124	134
5	5	15	25	35	45	55	65	75	85	95	105	115	125	135
6	6	16	26	36	46	56	66	76	86	96	106	116	126	136
7	7	17	27	37	47	57	67	77	87	97	107	117	127	137
8	8	18	28	38	48	58	68	78	88	98	108	118	128	138
9	9	19	29	39	49	59	69	79	89	99	109	119	129	139
10	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
11	1	12	23	34	45	56	67	78	89	91	101	111	121	139
12	2	13	24	35	46	57	68	79	88	92	103	112	122	138
13	3	14	25	36	47	58	69	80	81	93	104	113	123	137
14	4	15	26	37	48	59	68	79	90	100	109	120	124	136
15	5	16	27	38	49	60	61	72	83	94	105	116	125	135
16	6	17	28	39	50	59	62	73	84	95	106	117	126	134
17	7	18	29	40	41	52	63	74	85	96	107	118	127	133
18	8	19	21	32	43	54	65	76	87	98	109	120	128	132
19	9	20	29	38	47	56	65	74	86	97	106	115	129	131
20	10	19	21	32	43	55	67	79	81	92	102	114	130	135
21	1	13	24	36	48	60	61	73	85	97	109	118	121	134
22	2	14	26	38	44	56	68	80	82	94	106	119	122	133
23	3	15	27	39	41	53	64	75	87	99	110	111	123	132
24	4	16	28	40	42	54	66	78	90	91	107	112	124	131
25	5	17	29	38	47	59	69	78	87	96	105	120	125	136
26	6	18	30	31	42	53	65	79	90	91	102	119	126	137
27	7	19	28	37	46	55	64	73	82	93	105	113	127	138
28	8	20	21	34	49	51	65	80	83	95	101	116	128	139
29	9	11	22	33	44	55	66	77	88	99	103	114	129	140
30	10	15	21	32	45	57	69	71	84	91	104	117	130	139
31	1	16	25	31	44	56	62	74	81	96	107	115	121	138
32	3	18	24	39	43	58	63	72	89	92	108	116	122	137
33	5	20	23	37	48	52	61	80	82	97	106	120	123	136
34	6	11	27	35	42	54	69	79	89	98	109	118	124	135
35	7	12	26	36	50	56	70	75	90	94	108	119	125	134
36	8	13	29	31	49	60	68	71	87	100	101	112	126	133
37	9	14	21	40	41	51	67	73	85	91	102	117	127	132
38	2	17	28	34	46	53	64	76	86	99	105	111	128	131
39	4	19	30	33	47	59	65	77	83	93	103	113	129	135
40	10	11	22	38	46	55	66	78	88	95	110	114	130	140

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Химическое равновесие в гомогенных системах

При изучении этого раздела студент должен самостоятельно рассмотреть следующие теоретические вопросы:

1. Способы выражения концентрации растворов.
2. Закон действия масс. Химическое равновесие.
3. Теория электролитической диссоциации.
4. Протолитическая теория кислот и оснований.
5. Сильные электролиты. Коэффициент активности и ионная сила.
6. Диссоциация воды. Водородный и гидроксидный показатели (рН и рОН).
7. Вычисление концентрации ионов водорода в водных растворах кислот, солей и оснований.
8. Буферные системы и их применение в химическом анализе.
9. Гидролиз солей.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется скоростью химической реакции? Чем она характеризуется и от чего зависит?
2. Какую концентрацию вещества в растворе называют равновесной?
3. Действием каких факторов можно изменить состояние равновесия в растворе?
4. От каких факторов зависит концентрационная константа равновесия и от каких – термодинамическая?
5. Что является основной единицей количества вещества в СИ?
6. Что называют степенью диссоциации электролита? Приведите примеры сильных и слабых электролитов.
7. Какая существует зависимость между константой и степенью диссоциации слабой кислоты? Выразите ее математически.
8. Какие вещества называют кислотами и основаниями в теории Аррениуса и в теории Бренстеда-Лоури?
9. Как связаны между собой константы кислотной и основной диссоциации?
10. Как влияет добавление одноименных ионов и постороннего электролита на степень и константу диссоциации слабой кислоты?

11. Что такое коэффициент активности и ионная сила раствора?
12. Что характеризует водородный показатель рН?
13. Как рассчитывается рН разбавленных растворов сильных и слабых кислот и оснований?
14. Какие растворы называются буферными?
15. Что такое буферная емкость? Чем она характеризуется?
16. По каким формулам рассчитывают рН буферных растворов?
17. Чем объясняется изменение окраски кислотно-основных индикаторов?
18. Что такое степень гидролиза и константа гидролиза солей?
19. Напишите уравнения гидролиза солей: сульфата аммония, хлорида меди, карбоната натрия. Покажите ступенчатый характер гидролиза.
20. Какие факторы оказывают влияние на гидролиз солей?

1.1.1. Растворы

Растворы – это гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов.

Раствор состоит из *растворенных веществ и растворителя*, то есть среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов.

Главной количественной характеристикой жидкого раствора является *концентрация*.

Концентрация – это относительное содержание растворенного вещества в определенном количестве раствора или растворителя.

Способы выражения концентрации растворов

1. Массовая доля растворенного вещества в растворе (процентная концентрация) показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора.

$$C, \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

Например, если в 100 г раствора содержится 15 г хлорида натрия, то такой раствор называется 15 %-м (это значит, что в 100 г раствора данной концентрации содержится, помимо 15 г хлорида натрия, еще 85 г воды).

2. Молярная концентрация показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 л (1 дм³) раствора.

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

Например, если имеется 2 М (2 моль/л) раствор (двумолярный раствор) серной кислоты, то это значит, что в 1 л данного раствора содержится 2 моля H₂SO₄ (98 · 2 = 196 г).

3. Молярная концентрация эквивалента (нормальность) показывает, сколько молей эквивалента растворенного вещества содержится в 1 л (1 дм³) раствора.

$$C_{\text{э}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{э в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

Например, если имеется 1 н раствор (однонормальный раствор) серной кислоты, то это значит, что в 1 л данного раствора содержится 1 моль эквивалента H₂SO₄ (98:2 = 49 г). Выражается концентрация в моль(экв)/л.

4. Титр – число г (или мг) растворенного вещества в 1 мл (1 см³) раствора.

$$T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}$$

Например, если титр серной кислоты равен 0,0049 г/мл, это означает, что каждый мл этого раствора содержит 0,0049 г H₂SO₄.

Титр и нормальность связаны между собой соотношением

$$C_{\text{э}} = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{э}}}$$

то есть нормальность раствора H₂SO₄ с титром 0,0049 г/мл равна

$$C_{\text{э}} = \frac{0,0049 \cdot 1000}{49} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать массу NaCl, необходимую для приготовления 200 г 6 % раствора.

Решение. Расчет проводим по формуле

$$C, \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% ;$$

$$m_{\text{в-ва}} = (m_{\text{р-ра}} \cdot C) / 100\%; m_{\text{NaCl}} = 12 \text{ г.}$$

Пример 2. Рассчитать массу H_2SO_4 , необходимую для приготовления 500 мл ($см^3$) 2 М раствора.

Решение. Расчет проводим по формуле

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}};$$

$$m_{\text{в-ва}} = C_M \cdot M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}};$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,5 \cdot 2 \cdot 98 = 98 \text{ г.}$$

Пример 3. Рассчитать массу H_2SO_4 , необходимую для приготовления 500 мл ($см^3$) 2 н раствора.

Решение. Расчет проводим по формуле

$$C_9 = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{э в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}};$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,5 \cdot 2 \cdot 49 = 49 \text{ г.}$$

Пример 4. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора $Ca(OH)_2$, титр которого равен 0,0037 г/мл.

Решение. Расчет проводим по формуле

$$C_9 = \frac{T \cdot 1000}{M_9};$$

$$C_9 = \frac{0,0037 \cdot 1000}{37} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Задания для контрольной работы

1. Рассчитайте массу $NaCl$, необходимую для приготовления 100 г 6 % раствора.

2. Рассчитайте массу $NaCl$, необходимую для приготовления 200 г 5 % раствора.

3. Рассчитайте массу $NaCl$, необходимую для приготовления 100 г 9 % раствора.

4. Рассчитайте массу $NaCl$, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 М раствора.

5. Рассчитайте массу $NaCl$, необходимую для приготовления 500 мл 1 М раствора.

6. Рассчитайте массу HCl, необходимую для приготовления 500 мл 1 М раствора.

7. Рассчитайте массу H₂SO₄, необходимую для приготовления 500 мл 1 М раствора.

8. Рассчитайте массу H₂SO₄, необходимую для приготовления 1 л 1 N раствора.

9. Рассчитайте массу HCl, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 М раствора.

10. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора H₂SO₄, титр которого равен 0,0098 г/мл.

1.1.2. Теория электролитической диссоциации. Сильные электролиты в растворах. Теория Дебая-Хюккеля

Электролитическая диссоциация – процесс распада молекул вещества на ионы, происходящий вследствие электростатического взаимодействия его с полярными молекулами растворителя.

Вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на ионы, называются **электролитами**. Вещества, которые в растворах не распадаются на ионы и электрический ток не проводят, называются **неэлектролитами**.

Степень диссоциации – это отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы (n), к общему числу молекул в растворе (N):

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

Значения α могут изменяться в пределах $0 < \alpha < 1$ или $0 < \alpha < 100\%$.

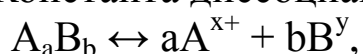
Все электролиты по значению α принято делить на **сильные** ($\alpha \geq 0,3$) и **слабые** ($\alpha < 0,3$).

Константа диссоциации – это константа химического равновесия. Используется только для слабых электролитов, так как они диссоциируют частично, процесс обратимый и к нему применим закон действия масс.

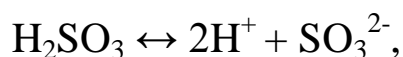
Константа диссоциации для слабых электролитов при определенных условиях – величина **постоянная**.

Для сильных электролитов констант диссоциации нет, так как они диссоциируют полностью.

Слабые электролиты. Константа диссоциации



$$K = \frac{[A^{x+}]^a [B^{y-}]^b}{[A_a B_b]} .$$



$$K = \frac{[H^+]^2 [SO_3^{2-}]}{[H_2SO_3]} .$$

Концентрации ионов в растворах слабых электролитов невелики, ионы находятся на большом расстоянии друг от друга, поэтому действия электростатических сил между ионами, как правило, не учитываются. Для растворов сильных электролитов характерны высокие концентрации при небольших расстояниях между ионами.

Теорию сильных электролитов предложили в 1923 г. немецкий физик и химик, один из основоположников квантовой химии, Петер Дебай и голландский физик Эрих Хюккель.

Согласно этой теории, сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциированы (ионизированы), молекулы в растворах практически отсутствуют, концентрации ионов велики, ионы оказывают влияние друг на друга. В растворе каждый ион окружен противоположно заряженными частицами – так называемой ионной атмосферой. Вследствие электростатических сил уменьшается скорость движения ионов в растворе; она тем меньше, чем меньше расстояние между ионами, то есть чем выше концентрация.

Для оценки способности ионов к химическим взаимодействиям в растворах сильных электролитов ввели понятие *активности*.

Активность (*эффективная концентрация, согласно которой ион действует в химических реакциях*) является мерой отклонения свойств реального раствора от идеального:

$$a_i = f_i \cdot C_i$$

$$a^+ = f^+ \cdot C^+; a^- = f^- \cdot C^- ,$$

где f – коэффициент активности.

Активность иона равна произведению его концентрации на коэффициент активности. Следовательно,

$$f_i = a_i / C_i,$$

то есть коэффициент активности – это отношение активности иона к его концентрации.

Коэффициент активности характеризует влияние электростатических сил на способность иона к химическим взаимодействиям. Ес-

ли его величина меньше 1, то это означает, что движение иона в растворе замедлено. Если он равен 1, то ион действует в растворе согласно своей действительной концентрации. В этом случае $a=C$ (раствор идеальный). Однако такое наблюдается лишь в растворах слабых электролитов или в очень разбавленных растворах сильных электролитов, когда расстояния между ионами растворенного вещества достаточно велики.

Обычно для сильных электролитов активность ионов заметно отличается от их концентрации. Поэтому при точных расчетах в уравнения закона действия масс должны входить активности ионов, а не их концентрации.

Коэффициенты активности ионов зависят не только от концентрации сильного электролита, но и от концентраций всех посторонних ионов, присутствующих в растворе. Гилберт Ньютон Льюис (1907) ввел понятие *ионной силы* раствора электролита.

Ионная сила раствора (I) – величина, являющаяся мерой электростатического взаимодействия всех ионов в растворе, которая равна полусумме произведений молярной концентрации (C_i) каждого иона на квадрат его заряда (z_i):

$$I = 1/2 \sum C_i z_i^2.$$

Зная ионную силу, можно легко вычислить коэффициенты активности ионов:

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I},$$

$$\lg f_i = -0,509 \cdot Z_i^2 \cdot I^{\frac{1}{2}},$$

где z – заряд i -го иона; I – ионная сила раствора; A – коэффициент, рассчитанный теоретически (при 298⁰К и 101325 Па в водном растворе $A=0,509$). Выполняется в разбавленных растворах при $I \leq 0,01$.

Более точно для неорганических ионов:

$$\lg f_i = -0,509 \cdot Z_i^2 \cdot \frac{I^{\frac{1}{2}}}{(1 + Z_i \cdot I^{\frac{1}{2}})}.$$

Это уравнение называется уравнением *Дебая-Хюккеля*.

Решение типовых задач

Пример 1. В 0,1 М растворе HCl активность ионов водорода равна 0,0814. Рассчитать коэффициент активности.

Решение. Для решения воспользуемся формулами:

$$a_i = f_i \cdot C_i;$$
$$f_i = a_i / C_i.$$

Коэффициент активности равен 0,814.

Пример 2. Рассчитать средний коэффициент активности для 0,1 М раствора гидроксида натрия.

Решение. Рассчитываем ионную силу по формуле

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2,$$

$$I = \frac{1}{2} \left([Na^+] Z_{Na^+}^2 + [OH^-] Z_{OH^-}^2 \right) = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

По формуле Дебая-Хюккеля находим коэффициент активности:

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5 Z_{Na^+} Z_{OH^-} \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{0,5 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,120,$$
$$f_{\pm} = 0,757.$$

Пример 3. В растворе содержится 0,1 моль/л H₂SO₄ и 0,1 моль/л Al₂(SO₄)₃. Рассчитать ионную силу раствора.

Решение. С учетом полной диссоциации сильных электролитов 1 л раствора содержит (0,1+0,3) моль SO₄²⁻, 0,2 моль H⁺ и 0,2 моль Al³⁺.

$$I = 1/2 \sum C_i \cdot z_i^2$$

$$I = 1/2 \cdot (0,4 \cdot 4 + 0,2 \cdot 1 + 0,2 \cdot 9) = 1,8.$$

Задания для контрольной работы

11. Рассчитайте средний коэффициент активности йодида натрия в 0,2 М растворе.

12. Рассчитайте ионную силу в 0,1 М растворе гидроксида натрия.

13. Рассчитайте средний коэффициент активности гидроксида натрия в 0,1 М растворе.

14. Рассчитайте ионную силу в 0,2 М растворе йодида натрия.

15. Рассчитайте активность ионов водорода в 0,1 М растворе HCl.

16. Рассчитайте средний коэффициент активности хлорида кальция в 0,1 М растворе.

17. Рассчитайте средний коэффициент активности хлорида алюминия в 0,1 М растворе.
18. Рассчитайте активность иона водорода в 0,01 М растворе HCl.
19. Рассчитайте активность иона водорода в 0,01 М растворе HCl в присутствии 0,05 М сульфата натрия.
20. Рассчитайте коэффициент активности хлорид-иона в 0,01 М растворе хлорида бария.

1.1.3. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH

Для воды и разбавленных водных растворов при постоянной температуре произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная.

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

K_w зависит от температуры и возрастает с ее увеличением.

Растворы, в которых концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы, называются **нейтральными**.

Если концентрация H^+ больше, чем OH^- , – раствор **кислый**, то есть $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л.

Если концентрация H^+ меньше, чем OH^- , – раствор **щелочной**, то есть $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Если к нейтральному раствору добавить кислоты столько, чтобы ее концентрация стала, например, 10^{-5} моль/л, то

$$[OH^-] = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Аналогично можно определить концентрацию ионов водорода в растворе, если известна концентрация гидроксид-ионов. Например, если добавить к воде щелочи, чтобы ее концентрация стала 10^{-3} моль/л, то

$$[H^+] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Кислотность раствора можно измерять с помощью **водородного показателя pH**.

$$pH = -\lg[H^+] ,$$

pH изменяется от 0 до 14.

Если pH равен 7 – раствор нейтральный; pH < 7 – раствор кислый; pH > 7 – раствор щелочной.

Для растворов щелочей может применяться гидроксидный показатель pOH.

$$\begin{aligned} pOH &= -\lg[OH^-]; \\ pH + pOH &= 14 . \end{aligned}$$

Расчет рН растворов сильных протолитов проводят, допуская, что их молекулы практически полностью диссоциируют на ионы, по формулам:

для сильных кислот

$$pH = -\lg C_{\text{кисл}} = pC_{\text{кисл}},$$

для сильных оснований

$$[OH^-] = C_{\text{осн}}$$

$$[H_3O^+] = K_w / [OH^-] = K_w / C_{\text{осн}} = 10^{-14} / C_{\text{осн}} .$$

или $pH = 14 - pC_{\text{осн}}$
 $pH = 14 - pOH.$

Расчет рН растворов слабых протолитов проводят с учетом констант диссоциации.

Для слабых кислот:

$$pH = -\lg \sqrt{K_a C_k} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_k .$$

Для слабых оснований:

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\lg \sqrt{K_b C_{\text{осн}}}) ,$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}} .$$

Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать рН 0,01 М раствора хлороводородной кислоты.

Решение. Так как HCl является сильной кислотой, для расчета рН воспользуемся формулой

$$[H^+] = C_{HA} = 0,01 \text{ М},$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 1 \cdot 10^{-2} ,$$

$$pH = 2.$$

Пример 2. Рассчитать рН 0,01 М раствора гидроксида натрия.

Решение. Поскольку имеем раствор сильного основания, то

$$[OH^-] = C_{NaOH} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М},$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-2}} = 1 \cdot 10^{-12} ,$$

$$pH = 12.$$

Подобные расчеты можно проводить лишь в том случае, если в растворе нет других источников протонов или ими можно пренебречь. Так, протонами, образующимися при диссоциации воды, можно пренебречь в сравнительно концентрированных растворах кислот ($C \geq 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$), при меньшей же концентрации кислоты диссоциацию воды следует учитывать. Аналогичные рассуждения используют при вычислении рН растворов оснований.

Пример 3. Рассчитать рН 0,1 М раствора уксусной кислоты.

Решение. Поскольку степень диссоциации 0,1 М раствора мала, то можно считать, что

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,10 \text{ М}, \text{ тогда}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K^a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ М},$$

$$\text{рН} = 2,88.$$

Пример 4. Рассчитать рН 0,1 М раствора гидроксида аммония.

Решение. Степень диссоциации 0,1 М раствора NH_4OH мала, это слабое основание, следовательно

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ М},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K^b_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}}} = 7,52 \cdot 10^{-12} \text{ М},$$

$$\text{рН} = 11,12.$$

Задания для контрольной работы

21–30. Рассчитайте рН в водных растворах.

21. 0,02 М раствор уксусной кислоты, $pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$.

22. 0,1 М раствор HCl .

23. 10^{-3} М раствор HCl .

24. 10^{-2} М раствор HCl .

25. 0,1 М раствор KOH .

26. 10^{-3} М раствор KOH .

27. 10^{-2} М раствор NaOH .

28. 0,2 М раствор гидроксида аммония, $pK_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,76$.

29. 0,01 М раствор гидроксида аммония, $pK_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,76$.

30. 0,01 М раствор муравьиной кислоты, $pK_{\text{HCOOH}} = 3,75$.

1.1.4. Буферные растворы

Во многих случаях аналитические реакции проводятся при определенном значении рН раствора. Для создания среды с определенным значением рН и для поддержания его неизменным во время прохождения реакции используют буферные растворы.

Буферными растворами называются такие растворы, в которых концентрация ионов водорода (рН) не изменяется при их разбавлении, а также при добавлении к ним небольших количеств кислоты или щелочи.

Буферная система, как правило, представляет собой сопряженную пару.

Кислотно-основные (протолитические) буферные системы:

- 1) слабая кислота и ее соль ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$) – кислотная;
- 2) слабое основание и его соль ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) – основная;
- 3) индивидуальные химические соединения ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$) – кислотная;

4) индивидуальная соль, в водном растворе которой образуется сопряженная пара $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура).

Кислотная буферная система содержит слабую кислоту (донор протона) и соль этой кислоты (акцептор протона): CH_3COO^- , CH_3COOH ; HCO_3^- , H_2CO_3 .

Основными буферными растворами называют растворы, содержащие слабое основание (акцептор протона) и соль этого основания (донор протона), например, аммиачный буферный раствор: NH_4OH и NH_4Cl .

рН буферного раствора легко рассчитать, если известна концентрация обоих компонентов.

рН кислотного буферного раствора рассчитывают по формуле

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

Для расчета рН основного буферного раствора используют формулу

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_o}{C_c}$$

Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать рН буферного раствора, состоящего из 0,10 М уксусной кислоты и 0,10 М ацетата натрия.

Решение. Так как мы имеем дело с кислотным буферным раствором, расчет проводим по формуле

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{к-ты}}{C_{соли}};$$

$$pH = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} + \lg(0,1/0,1) = -(-5+0,24) + 0 = 4,76.$$

Пример 2. Рассчитать pH буферного раствора, состоящего из 0,10 М уксусной кислоты и 0,01 М ацетата натрия.

Решение. Для расчета pH кислотного буферного раствора воспользуемся формулой

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{к-ты}}{C_{соли}};$$

$$pH = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} + \lg(0,01/0,1) = 4,76 + \lg 0,1 = 4,76 - 1 = 3,76.$$

Пример 3. Рассчитать pH буферного раствора, состоящего из 0,10 М аммиака и 0,20 М хлорида аммония.

Решение. Для расчета pH основного буферного раствора используем формулу

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_o}{C_c};$$

$$pH = 14 - pK_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]};$$

$$pH = 14 + \lg 1,76 \cdot 10^{-5} + \lg(0,1/0,2) = 14 + (-5+0,245) - 0,301 = 8,95.$$

Задания для контрольной работы

31–40. Объясните на нижеприведенных примерах, почему буферные растворы незначительно изменяют концентрацию ионов водорода при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей. Напишите уравнения реакций и объясните, образование каких продуктов определяет направление реакции.

Определите концентрацию ионов водорода и pH буферного раствора указанного ниже состава.

31. 0,1 М NH_4OH и 0,1 М NH_4Cl .

32. 0,1 М CH_3COOH и 0,2 М CH_3COONa .

33. 0,1 М HCOOH и 0,1 М HCOONa .

34. 0,1 М NaHCO_3 и 0,1 М Na_2CO_3 .

35. 1 М NH_4OH и 0,1 М NH_4Cl .

36. 0,1 М CH_3COOH и 1 М CH_3COONa .

37. 0,1 М NaH_2PO_4 и 0,01 М Na_2HPO_4 .

38. 1 М HCOOH и 0,1 М HCOONa .

39. 0,1 М KH_2PO_4 и 0,1 М K_2HPO_4 .

40. 0,1 М NaHCO_3 и 1 М Na_2CO_3 .

1.1.5. Гидролиз солей

Опыт показывает, что растворы солей имеют кислую, щелочную или нейтральную среду, хотя в своем составе соли не содержат ни водородных, ни гидроксид-ионов. Объясняется это взаимодействием солей с водой.

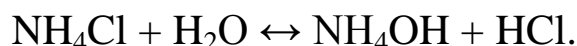
Реакции взаимодействия солей с водой, приводящие к образованию слабого электролита и изменению pH раствора, называют реакциями гидролиза.

Гидролиз – это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом с образованием слабого электролита.

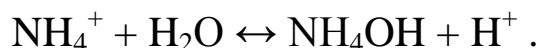
Все соли по способности к гидролизу можно разделить на четыре типа.

1. Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты. Например, LiBr , K_2SO_4 , NaClO_4 , BaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ гидролизу не подвергаются (pH=7).

2. Соли слабого основания и сильной кислоты гидролизуются по катиону:



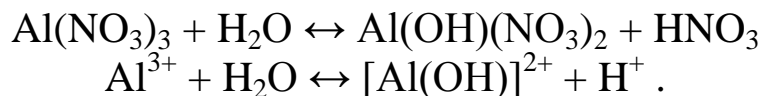
В ионной форме:



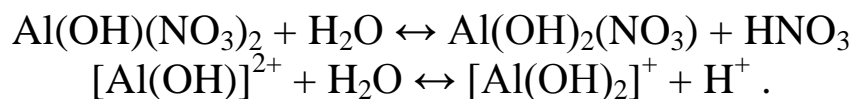
При гидролизе по катиону реакция раствора кислая pH<7.

Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

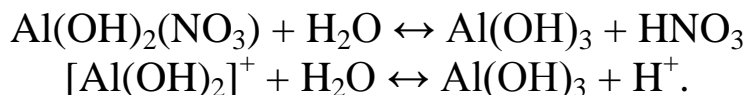
1-я ступень:



2-я ступень:



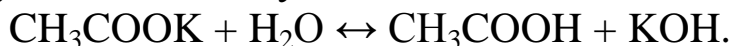
3-я ступень:



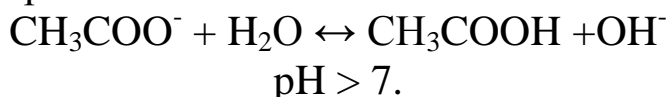
Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо – по второй, совсем слабо – по третьей ступени.

Более полному гидролизу способствует разбавление раствора и повышение температуры.

3. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуются по аниону:

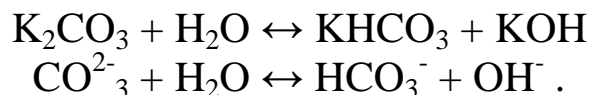


В ионной форме:

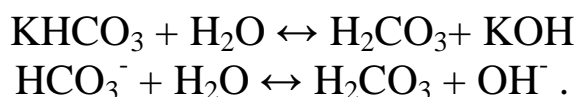


Соли многоосновных кислот гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

1-я ступень:

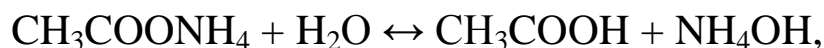


2-я ступень:

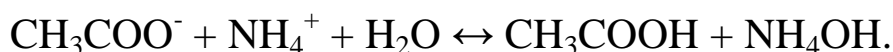


Первая ступень гидролиза протекает достаточно сильно, а вторая слабо, о чем свидетельствует pH раствора карбоната и гидрокарбоната калия (лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образующейся кислой соли).

4. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону, и по аниону:



или в ионной форме:



Гидролиз таких солей протекает очень сильно. Среда раствора в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты. Если K_b (основания) $>$ K_a (кислоты), то $\text{pH} > 7$; если $K_b < K_a$, то $\text{pH} < 7$.

Расчет pH гидролизующихся солей

1. Гидролиз по аниону:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

2. Гидролиз по катиону:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

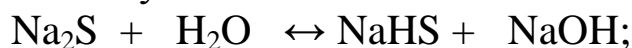
3. Гидролиз по катиону и аниону:

$$pH \approx 7 + \frac{1}{2} pK_{a(\text{кисл})} - \frac{1}{2} pK_{b(\text{осн})} .$$

Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать pH 0,1 М раствора сульфида натрия.

Решение. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием. Гидролиз по аниону.



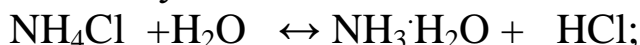
$$K_a^I = 1,1 \cdot 10^{-7}; pK^I = 6,96;$$

$$K_a^{II} = 1 \cdot 10^{-14}; pK^{II} = 14.$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + 7 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 13,5.$$

Пример 2. Рассчитать pH 0,1 М раствора хлорида аммония.

Решение. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием. Гидролиз по катиону.

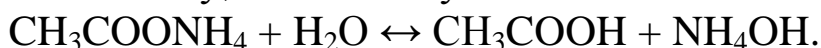


$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}; pK = 4,75;$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 - 2,38 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 5,12.$$

Пример 3. Рассчитать pH 0,01 М водного раствора CH_3COONH_4 .

Решение. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием. Гидролиз и по катиону, и по аниону.



$$pH \approx 7 + \frac{1}{2} pK_{a(\text{кисл})} - \frac{1}{2} pK_{b(\text{осн})}.$$

$$pK(CH_3COOH) = 4,76; pK(NH_3) = 4,75.$$

$$pH = 7 + 2,38 - 2,38 = 7,0.$$

Задания для контрольной работы

41–50. Укажите, какие из приведенных ниже соединений в водном растворе подвергаются гидролизу. Напишите уравнения реакций гидролиза и укажите среду раствора. Укажите способы усиления и подавления гидролиза этих веществ.

Рассчитайте pH 0,01 М растворов солей, указанных знаком *.

- | | |
|--|---|
| 41. K_2S^*
$Pb(NO_3)_2$
$NaCl$. | 42. $FeCl_3$
$(NH_4)_2CO_3^*$
KNO_3 . |
| 43. $Fe(CH_3COO)_3$
$BaCl_2$
KCN^* . | 44. $Na_2CO_3^*$
$SbCl_3$
K_2SO_4 . |
| 45. $(NH_4)_2CO_3^*$
KBr
$CrCl_3$. | 46. $(NH_4)_2S^*$
Na_2SO_4
CH_3COOK . |
| 47. $SbCl_3$
KCl
$CH_3COONH_4^*$. | 48. $Al(CH_3COO)_3$
NH_4Cl^*
$NaNO_3$. |
| 49. $SnCl_2$
Na_2S^*
K_2SO_4 . | 50. $BiCl_3$
$NaBr$
CH_3COONa^* . |

1.2. Химическое равновесие в гетерогенных системах

При изучении этого раздела необходимо самостоятельно рассмотреть вопросы:

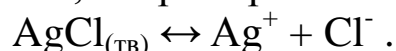
1. Произведение растворимости.
2. Растворимость малорастворимых соединений.
3. Влияние различных факторов на растворимость.
4. Условия образования и растворения осадков.
5. Соосаждение.
6. Коллоидные растворы.

Вопросы для самопроверки

1. Приведите вывод произведения растворимости.
2. Что называется термодинамическим произведением растворимости? От каких факторов оно зависит?
3. Что называется условным произведением растворимости? От каких факторов зависит его величина?
4. Сформулируйте условия образования и растворения осадков.
5. Как влияет температура на растворимость осадка?
6. Как влияет одноименный ион на растворимость осадка?
7. Почему при выделении осадка следует избегать большого избытка осадителя?
8. Как влияют электролиты на растворимость осадка?
9. Как влияют конкурирующие реакции на растворимость осадка?
10. Как рассчитать константу равновесия реакции растворения малорастворимого соединения?
11. Как влияет природа растворителя на растворимость малорастворимых соединений?
12. Как влияет комплексообразование на растворимость?
13. Что называют адсорбцией, окклюзией, изоморфным соосаждением?
14. Что называют коллоидным раствором, коагуляцией, пептизацией?

Произведение растворимости

Если малорастворимое вещество погрузить в воду, то между твердой фазой и насыщенным раствором этого вещества устанавливается динамическое равновесие, например:



Применяя к этому уравнению закон действия масс, получим выражение для константы равновесия:

$$K_{\text{равн}}^T = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \cdot \frac{f_{\text{Ag}^+} f_{\text{Cl}^-}}{f_{\text{AgCl}}},$$

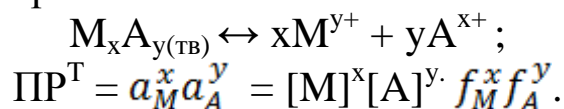
где $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ – равновесные концентрации ионов в момент наступления равновесия между раствором и осадком нерастворенной соли, то есть в насыщенном растворе.

Концентрация твердого вещества в константе не учитывается. Тогда

$$K_{\text{равн}}^T a_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

K_s^T – константа, которая носит название термодинамического произведения растворимости (ПР).

В общем виде для равновесия



Таким образом, произведение активности ионов в насыщенном растворе, возведенных в соответствующие степени, представляет собой величину постоянную при данной температуре.

Произведением растворимости (ПР) называется произведение концентрации (активности) ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе.

ПР зависит от температуры, с повышением температуры оно возрастает.

Концентрационное значение произведения растворимости:

$$ПР^C = [M]^x [A]^y = ПР^T / f_M^x f_A^y.$$

Если растворимость осадка мала, концентрация ионов незначительна, $f \rightarrow 1$, тогда:

$$ПР^C \approx ПР^T \approx [M]^x [A]^y.$$

Зная ПР, можно определить растворимость осадка и наоборот.

Растворимость S – концентрация компонента в насыщенном растворе при определенной температуре и давлении.

Насыщенный раствор – раствор, находящийся в динамическом равновесии с растворенным веществом.

Зная ПР, можно предвидеть возможность перехода того или иного вещества в осадок и, наоборот, возможность растворения осадка.

Например, в общем виде произведение концентраций ионов в растворе для $AgCl$ можно записать как

$$ПК = C_M(Ag^+) C_M(Cl^-).$$

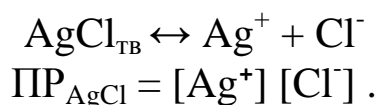
Когда ПК равен ПР – раствор насыщенный; $ПК < ПР$ – раствор ненасыщенный, осадок не образуется; $ПК > ПР$ – раствор перенасыщенный, осадок образуется.

Условие образования осадка – $ПК > ПР$.

Решение типовых задач

Пример 1. При $25^\circ C$ $ПР_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Найти растворимость $AgCl$.

Решение.



При растворении $AgCl$ в раствор переходит равное количество ионов Ag^+ и Cl^- , следовательно, $[Ag^+] = [Cl^-] = S$. $ПР_{AgCl} = S^2$.

$$S = \sqrt[2]{PP} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

В тех случаях, когда электролит содержит 2 или более одинаковых ионов, при вычислении ПР их концентрации должны быть возведены в соответствующие степени. Например, для PbI_2 ПР = $[Pb] \cdot [I]^2$. В этом случае в раствор переходит один ион Pb^{2+} и 2 иона I^- , концентрация I^- в 2 раза больше. ПР = $S (2S)^2$.

В общем виде:

$$S = [M^{n+}] = \sqrt[x+y]{\frac{PP_{M_xR_e}}{X^x Y^y}}.$$

Пример 2. При 25°C ПР хромата серебра составляет $1,1 \cdot 10^{-12}$. Найти растворимость Ag_2CrO_4 .

Решение. При растворении каждого моля Ag_2CrO_4 в раствор переходит один моль ионов CrO_4^{2-} и два моля ионов Ag^+ .

$$\begin{aligned} Ag_2CrO_4 &\leftrightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{2-}; \\ ПР &= [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (2S)^2 S = 4S^3; \\ S &= \sqrt[3]{PP/(2^2 \cdot 1)} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ М.} \end{aligned}$$

Пример 3. Растворимость $Mg(OH)_2$ при 18°C равна $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найти ПР $Mg(OH)_2$ при этой температуре.

Решение. При растворении каждого моля $Mg(OH)_2$ в раствор переходит один моль ионов Mg^{2+} и два моля ионов OH^- . Следовательно, в насыщенном растворе гидроксида магния

$$\begin{aligned} [Mg^{2+}] &= 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;} \\ [OH^-] &= 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \\ ПР &= [Mg^{2+}] [OH^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot (3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}. \end{aligned}$$

Пример 4. Образуется ли осадок $AgCl$, если:

а) $C_M(Ag^+) = C_M(Cl^-) = 10^{-6}$ моль/л;

б) $C_M(Ag^+) = 10^{-6}$ моль/л, $C_M(Cl^-) = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л?

а) $PK_{AgCl} = 10^{-6} \cdot 10^{-6} = 10^{-12}$;

$PP_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$;

$PK < PP$ – осадок не образуется;

б) $PK_{AgCl} = 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-10}$;

$PK > PP$ – осадок образуется.

Задания для контрольной работы

51. При 25°C $\text{PP}_{\text{BaCrO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}$. Рассчитайте растворимость BaCrO_4 (моль/л) при этой температуре.
52. Рассчитайте концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе AgI (моль/л) при 25°C . При 25°C $\text{PP}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.
53. При 25°C растворимость BaCrO_4 равна $1,1 \cdot 10^{-5}$ (моль/л). Рассчитайте $\text{PP}_{\text{BaCrO}_4}$ при этой температуре.
54. Произведение растворимости сульфата бария при 25°C равно $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$. Рассчитайте растворимость BaSO_4 (моль/л) при этой температуре.
55. При 25°C $\text{PP}_{\text{BaCO}_3} = 4,0 \cdot 10^{-10}$. Вычислите растворимость BaCO_3 (моль/л) при данной температуре.
56. При 25°C $\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$. Вычислите растворимость CaSO_4 (моль/л) при этой температуре.
57. При 25°C $\text{PP}_{\text{FeCO}_3} = 3,5 \cdot 10^{-11}$. Вычислите растворимость FeCO_3 (моль/л) при этой температуре.
58. При 25°C $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Образуется ли осадок AgCl , если к 0,1 М раствору AgNO_3 прибавить равный объем 0,1 М раствора KCl ?
59. Выпадет ли осадок CaSO_4 , если к 0,001 М раствору CaCl_2 добавить равный объем 0,01 М раствора H_2SO_4 ? $\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$.
60. При 25°C $\text{PP}_{\text{BaCrO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}$. Выпадет ли осадок при смешивании равных объемов 0,01 М растворов BaCl_2 и K_2CrO_4 ?

2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Для выполнения этой части контрольной работы необходимо изучить особенности аналитических реакций и способы их выполнения, требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Самостоятельно изучите особенности дробного и систематического анализа, классификации ионов и качественные реакции для каждого иона и использование их для анализа вещества неизвестного состава, а также способы разделения и маскирования ионов.

Качественный анализ заключается в обнаружении отдельных элементов или ионов, входящих в состав анализируемого вещества, с помощью аналитических реакций.

Аналитическими являются только те реакции, которые сопровождаются внешним эффектом. Это может быть:

- выделение газа;
- изменение окраски раствора;
- выпадение осадка;
- растворение осадка;
- образование кристаллов характерной формы.

Реакции в растворах преимущественно реакции между ионами, поэтому аналитические реакции позволяют обнаружить не вещество, а ионы.

Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям:

1. Среда раствора: например, AgCl растворяется в NH_3 , поэтому он может быть получен преимущественно в кислой среде.

2. Температура: например, NH_4^+ обнаруживают действием щелочи на исследуемый раствор при нагревании.

3. Концентрация: различают реакции:

- а) высокочувствительные;
- б) малочувствительные.

Для оценки чувствительности используются две количественные характеристики:

1. Предел обнаружения (открываемый минимум) – наименьшее количество иона, которое теоретически удастся обнаружить с помощью данной реакции.

2. Минимальная определяемая концентрация (предельное разбавление) – показывает, при какой концентрации раствора (разбавлении) реакция еще дает положительный результат.

Аналитические реакции бывают:

1. Селективные (*избирательные*) – реакции, которые дают сходные эффекты лишь с ограниченным числом ионов.

Например, Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} и др. образуют с I^- осадки. Чем меньше таких ионов, тем выше избирательность.

2. Специфические – реакции позволяют обнаружить ион в присутствии других ионов.

Примером реакции с участием специфического реагента является выделение газообразного NH_3 при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион NH_4^+ . Ни один катион не мешает обнаружению иона NH_4^+ , потому что только он реагирует со щелочами с выделением NH_3 .

Существует два вида качественного анализа:

1. Дробный анализ – ионы открываются специфическими реакциями в отдельных порциях исследуемого раствора и в произвольной последовательности. Применение этого метода ограничено, поскольку специфических реакций мало.

2. Систематический анализ – ионы выделяют в осадок группами при помощи групповых реагентов, а затем открывают ионы в каждой группе в определенной последовательности, используя специфические реакции.

Реагенты, позволяющие выделить из сложной смеси группу ионов, называются *групповыми*.

Требования, предъявляемые к групповым реагентам:

1. Реагент должен осаждать ионы практически количественно (до 10^{-6}M).

2. Полученный осадок должен легко растворяться в кислотах, чтобы можно было провести дальнейший анализ.

3. Избыток реагента не должен мешать определению тех ионов, которые остались в растворе.

Таким образом, при систематическом методе анализа наряду с реакциями открытия отдельных ионов приходится прибегать также к реакциям отделения их друг от друга.

При использовании систематического метода анализа катионы и анионы делят на группы.

Анализ катионов

Существует несколько схем классификации катионов по аналитическим группам. Одной из самых удачных и распространенных является классификация, основанная на свойствах сульфидов. Согласно этой классификации все катионы делят на 5 аналитических групп (табл. 1).

Таблица 1

Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды нерастворимы в воде		
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты нерастворимы в воде	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах	
I	II	III	IV	V
K^+ , Na^+ , NH_4^+ и др. Группового реагента нет	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и др. Групповой реагент $(NH_4)_2CO_3$	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и др. Групповой реагент $(NH_4)_2S$	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} и др. Групповой реагент H_2S в присутствии HCl	Ag^+ , Hg_2^{2+} и др. Групповой реагент HCl

Анализ анионов

Общепринятой классификации анионов не существует. Наиболее часто используется классификация, основанная на их отношении к двум реагентам – хлориду бария $BaCl_2$ и нитрату серебра $AgNO_3$. В этом случае анионы можно разделить на три аналитические группы (табл. 2).

Таблица 2

Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Наблюдения
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-}$, PO_4^{3-}	$BaCl_2$ (нейтральная или слабощелочная среда)	Осадок
II	Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}	$AgNO_3$ (азотнокислый раствор)	Осадок
III	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-	Нет	Нет осадка с $BaCl_2$ и $AgNO_3$

$BaCl_2$ с анионами I группы образует малорастворимые соединения – $BaSO_3$, $BaCO_3$, $Ba_3(PO_4)_2$, $BaSO_4$. Первые три из них легко растворяются в HCl и даже в CH_3COOH , поскольку образуются более слабые кислоты, чем HCl и CH_3COOH , а $BaSO_4$ не растворяется даже в HCl , поэтому реакцию нужно проводить только в нейтральной или слабощелочной среде.

Нитрат серебра $AgNO_3$ с анионами II группы образует малорастворимые соединения. С помощью $AgNO_3$ в присутствии HNO_3 мож-

но отделить анионы II группы от анионов I группы, потому что их соединения с ионом Ag^+ растворяются в HNO_3 .

К III группе относятся анионы NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , которые не имеют группового реагента, так как их соли хорошо растворимы в воде.

Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается сущность качественного анализа? Приведите примеры химических и физических методов качественного анализа. В чем сущность «сухого» и «мокрого» способов выполнения аналитических реакций?

2. Приведите классификацию методов анализа в зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения операций.

3. Какие реакции называются аналитическими? Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Их чувствительность и селективность.

4. В чем заключается сущность дробного метода анализа? Когда он используется? Приведите примеры.

5. В чем заключается сущность систематического анализа? Какие реагенты называют групповыми? Приведите примеры групповых реагентов, используемых в сульфидной классификации катионов. Почему катионы Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ не имеют группового реагента?

6. Какие реакции называются специфическими, а какие селективными? Что такое маскирование ионов и для чего оно используется? Приведите примеры и напишите уравнения реакций.

7. Аналитические классификации катионов и их связь с Периодической системой Д.И. Менделеева. Объясните на примере сульфидной классификации.

8. Почему катионы NH_4^+ открывают в предварительной пробе? Какие реакции используются для их обнаружения? Опишите методику удаления катионов аммония.

9. В чем особенность классификации анионов? Почему большинство анионов обнаруживают дробным методом? Приведите примеры.

10. Опишите основные операции и последовательность их выполнения при анализе сухого вещества или смеси веществ неизвестного состава.

Задания для контрольной работы

61–70. Из предложенных вариантов выберите правильные ответы.

61. Для качественного обнаружения ионов NH_4^+ в растворе используют:

- 1) оксалат аммония;
- 2) реактив Несслера;
- 3) хромат калия;
- 4) гексагидроксостибиат(V) калия.

62. Для качественного обнаружения ионов Na^+ в растворе используют:

- 1) оксалат аммония;
- 2) реактив Несслера;
- 3) хромат калия;
- 4) гексагидроксостибиат(V) калия.

63. Для качественного обнаружения ионов Ba^{2+} в растворе используют:

- 1) оксалат аммония;
- 2) реактив Несслера;
- 3) хромат калия;
- 4) гексагидроксостибиат(V) калия.

64. Для качественного обнаружения ионов K^+ в растворе используют:

- 1) реактив Несслера;
- 2) гексанитрокобальтат(III) натрия;
- 3) хромат калия;
- 4) гексагидроксостибиат(V) калия.

65. Для качественного обнаружения ионов Cl^- в растворе используют:

- 1) реактив Несслера;
- 2) хлорид бария;
- 3) хромат калия;
- 4) нитрат серебра.

66. Для качественного обнаружения ионов SO_4^{2-} в растворе используют:

- 1) реактив Несслера;
- 2) хлорид бария;
- 3) хромат калия;
- 4) нитрат серебра.

67. Для качественного обнаружения ионов NO_3^- в растворе используют:

- 1) реактив Несслера;
- 2) хлорид бария;
- 3) дифениламин;
- 4) нитрат серебра.

68. Молибденовая жидкость при нагревании образует желтый кристаллический осадок с ионами:

- 1) SO_4^{2-} ;
- 2) NO_3^- ;
- 3) PO_4^{3-} ;
- 4) Cl^- .

69. Крахмал является индикатором для обнаружения ионов:

- 1) SO_4^{2-} ;
- 2) NO_3^- ;
- 3) I^- ;
- 4) Cl^- .

70. Групповым реагентом для обнаружения анионов I группы является:

- 1) нитрат серебра;
- 2) хлорид бария;
- 3) хромат калия;
- 4) карбонат аммония.

3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Прежде чем приступать к выполнению контрольных заданий, необходимо ознакомиться с задачами количественного анализа, изучить классификацию методов анализа, теоретические основы каждого метода, особенности выполнения основных операций, вычисления, научиться оценивать точность и правильность аналитических определений, уметь проводить статистическую обработку полученных результатов.

3.1. Гравиметрический метод анализ

Гравиметрия является простым и точным, хотя довольно продолжительным методом анализа. Сущность гравиметрии заключается в том, что определяемую часть анализируемого вещества изолируют либо в чистом виде, либо в виде соединения определенного состава, которое затем взвешивают.

Гравиметрические методы подразделяются на методы отгонки и осаждения. В методе отгонки определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения действием кислоты или высокой температуры на анализируемое вещество. Но наибольшее значение имеют методы осаждения.

В методах осаждения определяемый компонент выделяют в осадок в виде малорастворимого соединения, которое после соответствующей обработки взвешивают.

Результаты гравиметрических определений чаще всего выражают в абсолютных величинах или в процентах к навеске вещества. Например, если в силикате определяют содержание SiO_2 , то для вычисления пользуются формулой

$$\text{SiO}_2, \% = \frac{m}{g} \cdot 100,$$

где m – масса осадка SiO_2 , г; g – масса навески силиката, г.

Однако чаще массу определяемого компонента непосредственно не взвешивают. Например, при определении сульфат-ионов взвешивают осадок сульфата бария. Поэтому для пересчета массы осадка в массу определяемого компонента вводят гравиметрический фактор F , который равен

$$F = \frac{a}{b} \cdot \frac{M_{\text{опред-ва}}}{M_{\text{гравформы}}},$$

где a и b – целые числа, на которые умножают молярные массы, чтобы число молей в числителе и знаменателе было химически эквивалентно.

Например, если гравиметрической формой является $Mg_2P_2O_7$, то для пересчета в MgO следует использовать $F = 2 MgO / Mg_2P_2O_7$.

Пользуясь гравиметрическими факторами (которые также можно найти в специальных химических справочниках), можно вычислить процентное содержание определяемого компонента в анализируемом объекте или рассчитать массу навески, необходимую для выполнения одного определения. Для этого используют формулу

$$P, \% = \frac{mF}{g} \cdot 100 ,$$

где m – масса гравиметрической формы; F – гравиметрический фактор; g – навеска исследуемого вещества; P – содержание определяемого компонента, %.

Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать гравиметрические факторы при определении Ag и P_2O_5 , если гравиметрическими формами являются соответственно $AgCl$ и $Mg_2P_2O_7$.

Решение. Гравиметрический фактор определяется по формуле

$$F = \frac{a \cdot M_{\text{опредкомпонента}}}{b \cdot M_{\text{гравформы}}} ,$$

где a и b – стехиометрические коэффициенты при определяемом элементе в гравиметрической форме и определяемом компоненте соответственно.

При определении серебра в виде $AgCl$ гравиметрический фактор равен:

$$F = \frac{1 \cdot 107,8682}{1 \cdot 143,3213} = 0,7526 .$$

При определении P_2O_5 в виде $Mg_2P_2O_7$

$$F = \frac{2 \cdot 141,9461}{2 \cdot 222,5378} = 0,6379 .$$

Пример 2. Определить массовую долю (%) бария в образце хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (х.ч.). Навеска чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ равна 0,4872 г. Масса осадка сульфата бария после прокаливания равна 0,4644 г.

Решение. Содержание определяемого компонента x (%) в анализируемом образце рассчитываем по формуле

$$X\% = \frac{m_{\text{грав.формы}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{навески}}}$$

Гравиметрический фактор F рассчитываем по формуле или находим в справочнике, он составляет 0,5887. Рассчитываем содержание Ва в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$x,(\%) = \frac{0,4644 \cdot 0,5887 \cdot 100}{0,4872} = 56,09\%$$

Пример 3. Какой объем 0,1 М раствора HCl необходим для количественного осаждения хлорида серебра из 200 мл раствора, содержащего 100 мг нитрата серебра?

Решение. Эту задачу можно решить несколькими способами. Приведем один из них.

Вычисляем необходимое количество HCl по стехиометрии реакции осаждения

$$m_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{M_{\text{AgNO}_3}} \cdot m_{\text{AgNO}_3} = \frac{36,5 \cdot 10^{-1}}{170} \approx 0,02 \text{ г.}$$

Принимаем плотность 0,1 М раствора HCl равной единице, поэтому

$$V_{\text{HCl}} = \frac{0,02 \cdot 1000}{3,65} \cong 6 \text{ мл.}$$

Поскольку HCl летуча, для полного осаждения ионов серебра можно взять ее в 2 раза больше, т.е. 12 мл.

Вопросы для самопроверки

1. Сущность современной классификации методов количественного анализа.
2. В чем источник ошибок количественного анализа? Как их классифицируют и исправляют?
3. Что такое точность и правильность аналитических определений, воспроизводимость результатов анализа?
4. Какие методы статистической обработки результатов наиболее часто используют в количественном анализе?
5. Какое лабораторное оборудование используется в химических методах количественного анализа?
6. Сущность гравиметрического анализа. Области его применения.

7. Основные операции, используемые в гравиметрическом методе анализа.

8. Вычисления в гравиметрическом анализе.

9. Сущность титриметрического метода анализа. Его достоинства и недостатки.

10. Классификация методов титриметрического анализа.

11. Концентрации растворов, используемых в титриметрическом анализе.

12. Стандартные и стандартизированные растворы. Требования, предъявляемые к стандартным веществам.

13. Вычисления в титриметрическом анализе.

14. В чем заключается сущность кислотно-основного титрования? Какие реакции лежат в основе этого метода? Чем объясняется выбор индикатора? Стандартные вещества, используемые в этом методе. Кривые титрования. Применение кислотно-основного титрования.

15. Сущность и классификация методов осадительного титрования. Реакции, лежащие в основе методов. Кривые титрования.

16. Основные характеристики комплексных соединений. Равновесия в растворах координационных соединений. Константы устойчивости комплексных соединений.

17. Сущность комплексонометрического титрования. Индикаторы, применяемые в комплексонометрии. Области применения.

18. Уравнения окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительные потенциалы. Константы равновесия и направления протекания окислительно-восстановительных реакций.

19. Теоретические основы методов окислительно-восстановительного титрования. Классификация методов, индикаторы, стандартизация растворов, применение. Реакции, лежащие в основе методов. Кривые титрования.

Задания для контрольной работы

71. Из навески соединения бария получен осадок BaSO_4 массой 0,5864 г. Какой массе Ba соответствует масса полученного осадка?

72. Из навески соединения бария получен осадок BaSO_4 массой 0,5864 г. Какой массе BaO соответствует масса полученного осадка?

73. Из навески соединения бария получен осадок BaSO_4 массой 0,5864 г. Какой массе $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответствует масса полученного осадка?

74. Какой объем 1 N раствора хлорида бария потребуется для осаждения сульфат-ионов, если растворено 2 г медного купороса с массовой долей примесей 5 %?

75. Какой объем 0,1 N раствора HCl потребуется для осаждения серебра из навески AgNO_3 массой 0,6 г? Учесть избыток осадителя.

76. Какой объем 0,5 N раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ потребуется для осаждения ионов кальция из раствора, полученного при растворении CaCl_2 массой 0,7 г? Учесть избыток осадителя.

77. Вычислите массовую долю (%) гигроскопической воды в хлориде натрия по следующим данным: масса бюкса 6,1218 г; масса бюкса с навеской 6,7698 г; масса бюкса с навеской после высушивания 6,7506 г.

78. После соответствующей обработки 0,9000 г сульфата калия-алюминия получено 0,0967 г Al_2O_3 . Вычислите массовую долю (%) алюминия в исследуемом веществе.

79. Какую навеску зерна следует взять для определения влажности, если допустимое содержание влаги в зерне составляет 4%?

80. Какую навеску сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует взять для определения в нем железа в виде Fe_2O_3 , считая норму осадка равной 0,2 г?

3.2. Титриметрический метод анализа

Прежде чем приступить к выполнению заданий, необходимо самостоятельно изучить следующие разделы:

1. Сущность титриметрического анализа.
2. Стандартизация раствора титранта.
3. Кривые титрования.
4. Основные приемы титриметрических определений.
5. Расчеты в титриметрическом анализе.
6. Основные методы титриметрического анализа.

Титриметрический метод анализа основан на точном измерении объема реагента, израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом.

Титрование – процесс медленного прибавления раствора реагента к раствору определяемого вещества.

Растворы реагента с точной концентрацией (обычно титранта) называют *рабочими (титрованными)*.

Однако вещества, из которых готовят рабочие растворы, часто имеют непостоянный состав вследствие загрязнения, поглощения из воздуха воды и других примесей. Поэтому приготовить их растворы точных концентраций невозможно. Для установления концентрации рабочих растворов используют *стандартные растворы*.

Стандартные растворы – это растворы, полученные из точной навески стандартного вещества.

Требования, предъявляемые к стандартным веществам:

1. Должны быть химически чистыми (х.ч.).
2. Устойчивы в твердом виде и растворе.
3. Состав их строго соответствует определенной формуле.
4. Должны иметь большую эквивалентную массу.

Стандартные растворы готовят по точной навеске. Эти раствором титруют рабочий раствор и определяют его концентрацию. Рабочий раствор используют для титрования определяемого вещества.

Одна из наиболее существенных особенностей титриметрии – при титровании определяют не избыток реагента, а количество его, *точно отвечающее уравнению реакции и химически эквивалентное количеству определяемого вещества*. Таким образом, необходимо точно установить момент наступления эквивалентности или фиксировать точку эквивалентности. *Точка эквивалентности (т.э.)* – процесс завершения реакции. В т.э. титрование прекращают и измеряют объем затраченного титранта.

Точку эквивалентности определяют по изменению *индикатора* – специального вспомогательного вещества, которое вводят в титруемый раствор. В области т.э. индикатор меняет свой цвет, образует осадок или вызывает какой-то другой наблюдаемый эффект. Момент титрования, когда наблюдается изменение индикатора, называется *точкой конца титрования (т.к.т.)*.

В идеале т.э. и т.к.т. совпадают и $V_{\text{к.т.т.}} = V_{\text{т.э.кв.}}$.

На практике между ними наблюдается некоторая разница. Чем больше эта разница, тем больше погрешность титрования, поэтому следует подбирать такой индикатор, чтобы разность между т.э. и т.к.т. была минимальной и $V_{\text{к.т.т.}} \rightarrow V_{\text{т.э.кв.}}$.

Классификация титриметрических методов

По характеру химической реакции, лежащей в основе метода:

1. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации):
 - а) ацидиметрия; б) алкалиметрия.
2. Осадительное.
3. Окислительно-восстановительное (редоксметрия).
4. Комплексометрическое (комплексометрия).

По способу титрования:

1. Прямое – анализируемый раствор титруют раствором реагента или наоборот.

2. Обратное – используют, когда основная реакция протекает медленно. Для этого добавляют к определяемому веществу заведомый избыток титранта, доводят реакцию до конца, а затем находят количество непрореагировавшего титранта титрованием его другим реагентом.

По способу фиксирования точки эквивалентности:

1. Безиндикаторное титрование – используют в том случае, если окраска различных форм реагента существенно отличается.

2. Индикаторное титрование. К титруемой пробе заранее прибавляют небольшое количество специального реагента – *индикатора*. После достижения точки эквивалентности индикатор взаимодействует с титрантом, переходит в новую форму и изменяет окраску. Важно, чтоб переход окраски происходил скачкообразно, от 1 «лишней» капли титранта.

Расчеты в титриметрии

По результатам титрования строят *кривую титрования*, которая отражает зависимость какого-либо свойства раствора от объема титранта.

В основе расчетов лежит *закон эквивалентов*, согласно которому вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах.

Расчеты проводят по формуле

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

где C_1 – молярная концентрация эквивалента (нормальность) определяемого компонента, моль/л;

V_1 – объем раствора, взятый для анализа, мл;

C_2 – молярная концентрация эквивалента (нормальность) рабочего раствора, моль/л;

V_2 – объем рабочего раствора, пошедший на титрование, мл.

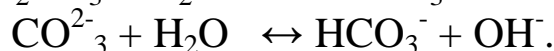
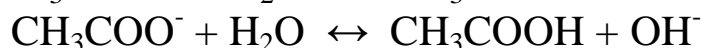
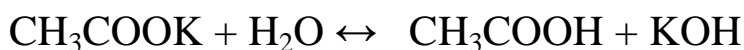
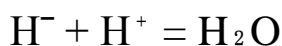
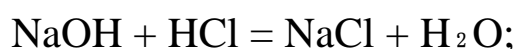
3.2.1. Кислотно-основное титрование

В основе метода кислотно-основного титрования лежит реакция взаимодействия ионов водорода H^+ (гидроксония) с гидроксид-ионами OH^- , сопровождающаяся образованием слабодиссоциированных молекул воды.

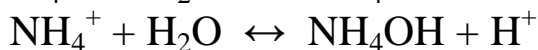
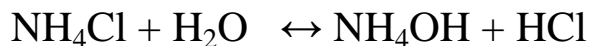
Определяемыми веществами являются кислоты (алкалиметрия), основания (ацидиметрия) и соли, подвергающиеся гидролизу.

Рабочие растворы

1. Сильные кислоты (HCl , H_2SO_4) для определения концентрации оснований и солей, гидролизующихся по аниону:



2. Сильные основания ($NaOH$, KOH) для определения концентрации кислот и солей, гидролизующихся по катиону:



Наиболее часто используются рабочие растворы с молярной концентрацией эквивалента (нормальностью) от 0,01 до 1,0 моль/л.

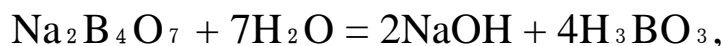
Концентрацию рабочих растворов устанавливают титриметрически с использованием стандартных растворов.

Стандартными веществами для приготовления стандартных растворов являются:

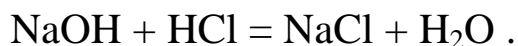
– тетраборат натрия (бура) – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – для установки титра рабочих растворов кислот;

– щавелевая кислота – $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ – для установки концентрации (титра) рабочих растворов щелочей.

Например, водный раствор тетрабората натрия вследствие гидролиза имеет щелочную среду:

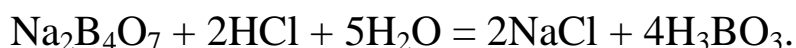


поэтому его можно титровать кислотами:



В ходе титрования равновесие смещается вправо, реакция продолжается до тех пор, пока тетраборат полностью не прореагирует с HCl.

В процессе титрования накапливается слабая ортоборная кислота H_3BO_3 , $\text{pH} < 7$.



Так как реакция не сопровождается внешним эффектом, для фиксирования точки эквивалентности используют индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы – это вещества, которые изменяют свою окраску при изменении pH раствора.

Требования, предъявляемые к индикаторам:

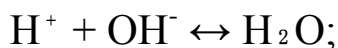
1. Окраска должна отличаться при близких pH.
2. Изменение цвета происходит быстро.
3. Окраска должна быть интенсивной.
4. Изменение окраски – процесс обратимый.

Теория действия индикаторов связана с теорией *электролитической диссоциации*.

Кислотно-основные индикаторы сами являются слабыми кислотами (HInd) или основаниями и в растворах диссоциируют:



Молекулярная и ионная форма индикатора имеют разную окраску. При добавлении щелочи равновесие смещается вправо:



при добавлении кислоты – влево (принцип Ле Шателье).

Все индикаторы изменяют свою окраску не скачкообразно, а плавно, то есть в определенном интервале pH, называемом интервалом перехода.

Так как все индикаторы отличаются по силе, то они имеют разные интервалы перехода.

Для того чтобы правильно выбрать индикатор, необходимо рассчитать pH раствора в точке эквивалентности и сравнить его с интервалом перехода индикатора, значения которого находятся в справочнике (прил.).

3.2.2. Осадительное титрование

Метод основан на использовании реакций осаждения.

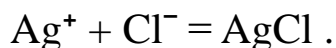
Требования, предъявляемые к реакциям:

1. Малая растворимость осадка.
2. Быстрое образование осадка при добавлении титранта.
3. Минимальное соосаждение примесей.
4. Наличие индикатора, позволяющего фиксировать точку эквивалентности.

Наибольшее практическое применение имеют методы, основанные на осаждении нитратом серебра (аргентометрия) и нитратом ртути (II) (меркуриметрия).

Аргентометрия

Аргентометрические методы применяют для определения, главным образом, галогенидов, например, хлорида:



Рабочим раствором обычно является раствор нитрата серебра (AgNO_3), точную концентрацию которого устанавливают титрованием этого раствора раствором NaCl . Наиболее часто используется *метод Мора*.

Сущность метода. Анализируемый раствор титруют раствором AgNO_3 с индикатором хроматом калия (K_2CrO_4) до образования кирпично-красного осадка в точке конца титрования. При этом AgNO_3 всегда берут в избытке (1–2 капли), так как растворимость осадка Ag_2CrO_4 , больше, чем AgCl .

Кривые титрования в аргентометрии обычно строят в координатах $p\text{Ag}-V$, где $p\text{Ag}$ – взятый с обратным знаком логарифм концентрации ионов Ag^+ ; V – объем титранта.

3.2.3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия)

В основе метода редоксметрии лежат окислительно-восстановительные реакции.

Названия методов обычно происходят от названия рабочих титрованных растворов.

Наиболее часто применяют следующие методы:

1. Перманганатометрия.
2. Йодометрия.
3. Хроматометрия.
4. Броматометрия.

Химическая активность окислителей и восстановителей с количественной стороны характеризуется величиной редокс-потенциала.

Зная величины стандартных редокс-потенциалов различных пар, можно судить о направлении окислительно-восстановительного процесса: пара с большим стандартным редокс-потенциалом будет играть роль окислителя по отношению к паре с меньшим потенциалом.

Редокс-потенциал какой-либо пары зависит от концентрации редокс-форм и среды раствора. Эта зависимость определяется уравнением Нернста.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

где E^0 – стандартный (нормальный) потенциал при концентрации определяемых ионов 1 моль-экв/л (справочная величина);

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(град·моль);

T – абсолютная температура, °К;

n – число отданных или присоединенных электронов;

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль-экв;

a_{ox} и a_{red} – активности (концентрации) окисленной и восстановленной формы вещества в растворе.

Кривые титрования окислительно-восстановительных реакций обычно строят в координатах: окислительно-восстановительный потенциал – объем добавленного рабочего раствора (титранта).

Индикаторы методов редоксметрии (редокс-индикаторы)

Редокс-индикаторами называются такие индикаторы, у которых окраска меняется при достижении определенного значения редокс-потенциала.

Окисленные и восстановленные формы индикаторов должны иметь различную окраску. Индикатор применяется в том случае, если изменение его окраски совпадает с точкой эквивалентности.

Требования, предъявляемые к редокс-индикаторам

1. Окраска окисленной и восстановленной формы должна быть различна.

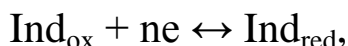
2. Изменение цвета должно быть заметно при небольшом количестве индикатора.

3. Индикатор должен реагировать в точке эквивалентности с небольшим избытком восстановителя или окислителя.

4. Интервал действия его должен быть возможно мал.

5. Индикатор должен быть устойчив к воздействию окружающей среды: кислороду воздуха, оксиду углерода (IV) (CO₂), свету.

Индикаторы представляют собой редокс-пару



к которой применимо уравнение Нернста:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\text{Ind}_{\text{ox}}}{\text{Ind}_{\text{red}}}.$$

Потенциалы этих индикаторов зависят от величины рН и ионной силы раствора. Это ограничивает их применение в лабораторной практике.

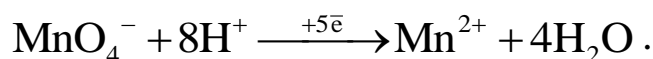
Иногда применяют и «необратимые» индикаторы (метилловый оранжевый, метилловый красный и др.), которые окисляются избытком окислителя и меняют (теряют) свою окраску. В ряде случаев применяют специфические индикаторы, например, в йодометрии применяют крахмал, который в присутствии свободного йода окрашивается в интенсивно-синий цвет.

Фиксирование точки эквивалентности можно производить и без индикаторов, когда окраска титранта заметно изменяется, например, при перманганатометрии.

Перманганатометрия

Метод основан на окислительном действии рабочего раствора перманганата калия KMnO₄. Титрование ведется без индикаторов.

В титриметрическом анализе используют чаще всего реакции окисления перманганатом в кислой среде, так как образующиеся ионы Mn²⁺ бесцветны, что облегчает фиксирование точки эквивалентности по окраске небольшого избытка KMnO₄ при титровании. Восстановление перманганат-иона в кислой среде протекает по уравнению



Молярная масса эквивалента KMnO₄ равна:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4); f_{\text{ЗКВ}} = 1/5.$$

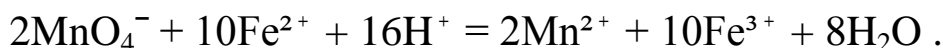
$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г/моль}.$$

Для использования в титриметрии готовят рабочий раствор KMnO₄, точную концентрацию которого устанавливают титрованием

с использованием в качестве стандартного раствор щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Рабочий раствор KMnO_4 используют для определения восстановителей, например, содержания железа в соли Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Определение основано на реакции:



Раствор соли Мора титруют раствором KMnO_4 до появления не исчезающего бледно-розового окрашивания от одной капли KMnO_4 .

В основе расчетов лежит закон эквивалентов, согласно которому вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах. Расчеты проводят по формуле

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

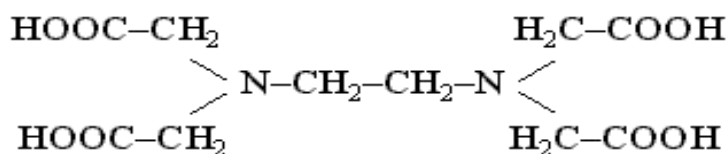
где C_1 – молярная концентрация эквивалента (нормальность) определяемого компонента (соли Мора), моль/л; V_1 – объем раствора соли Мора, взятый для анализа, мл; C_2 – молярная концентрация эквивалента (нормальность) рабочего раствора KMnO_4 , моль/л; V_2 – объем рабочего раствора KMnO_4 , пошедший на титрование, мл.

3.2.4. Комплексометрическое титрование

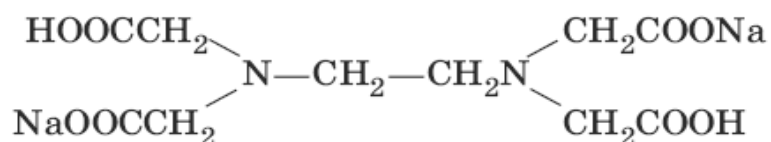
Комплексометрия – титриметрический метод анализа, основанный на взаимодействии металлов с моно- или полидентантными лигандами с образованием комплексных соединений.

В качестве титрантов в аналитической химии чаще применяют *полидентантные* реагенты (*комплексоны*), так как в этом случае можно получить более четкий скачок на кривой титрования и фиксировать точку эквивалентности. Метод титрования с применением полидентантных органических реагентов называется **комплексометрией**.

Наибольшее распространение и применение в анализе среди комплексонов получили *комплексон II* – *этилендиаминтетрауксусная кислота*:



и ее хорошо растворимая в воде динатриевая соль – *комплексон III* (*трилон Б*):



Реакция образования комплексонатов протекает мгновенно, практически необратимо.

В разнообразных условиях образуются комплексонаты строго определенного состава, в которых отношение металла к лиганду равно 1:1.

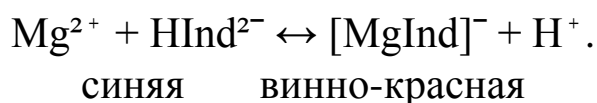
Реакция сопровождается изменением pH вследствие накопления протонов.

Фиксирование точки эквивалентности проводят визуально или при помощи физико-химических методов.

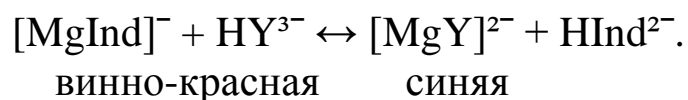
Для визуального фиксирования точки эквивалентности в комплексонометрии применяются *металлоиндикаторы* – органические соединения, изменение окраски которых зависит от концентрации иона металла в растворе.Metalloиндикаторы являются, как правило, многоосновными кислотами и в зависимости от pH существуют в различных формах, имеющих разную окраску.

Наибольшее применение в анализе получил *эриохромовый черный Т*. Механизм изменения окраски эриохромового черного Т в слабощелочной среде состоит в следующем.

К анализируемой пробе, содержащей ионы металла (например, Mg^{2+}), добавляют индикатор. Раствор приобретает винно-красную окраску вследствие образования комплекса металла с индикатором:



Окрашенный раствор титруют раствором комплексона III до изменения окраски раствора в синюю в точке эквивалентности вследствие разрушения комплекса $[\text{MgInd}]^{-}$ и выделения индикатора в свободном состоянии.



Кривые титрования строят в координатах pH – объем титранта. Скачок титрования зависит от констант устойчивости образующихся комплексов и концентрации реагентов.

Расчеты производят по формуле

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

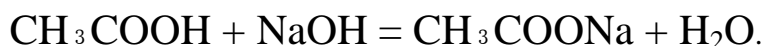
где C_2 – молярная концентрация раствора иона металла (Mg^{2+}), моль/л; V_2 – объем раствора иона металла (Mg^{2+}), взятый для титрования, мл; C_1 – концентрация рабочего раствора трилона Б, моль/л; V_1 – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование.

Методы комплексонометрического титрования применяют для определения общей жесткости природных вод, которую характеризуют суммарным содержанием солей кальция и магния.

Решение типовых задач

Пример 1. Построить кривую кислотно-основного титрования 100,0 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) 0,1 М раствором гидроксида натрия ($NaOH$). Подобрать индикатор для титрования.

Решение. Титруется слабая кислота



До начала титрования

Концентрация ионов водорода равна

$$[H^+] = \sqrt{K^a_{CH_3COOH} \cdot C_0} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1000} = 1,32 \cdot 10^{-3},$$
$$pH = 2,88.$$

До точки эквивалентности

В любой момент титрования в растворе существует буферная смесь, состоящая из неоттитрованной уксусной кислоты и образовавшегося при титровании ацетата натрия. Расчет проводим по формуле расчета pH для буферных растворов. В данном случае эта формула имеет вид

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_k}{C_c}.$$

При добавлении 9 мл гидроксида натрия концентрация кислоты станет равной 0,091 М, а концентрация соли 0,009 М,

$$pH = 4,76 - 1,0045 = 3,76.$$

При добавлении 50 мл гидроксида натрия $C_k=0,05$ М, $C_c=0,05$ М, $pH=4,76$.

При добавлении 90 мл гидроксида натрия $C_k=0,01$ М, $C_c=0,09$ М, $pH=5,71$.

При добавлении 99 мл гидроксида натрия $C_k=0,001$ М, $C_c=0,099$ М, $pH=6,76$.

В точке эквивалентности

В растворе находится слабое основание (ацетат-ион). Константа основности ацетат-иона

$$K^b_{CH_3COO^-} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K^a_{CH_3COOH}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

По формуле $[OH^-] = \sqrt{K^b \cdot C_0}$ находим

$$[OH^-] = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Отсюда $[H^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,6 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ М.}$

$$pH = 8,88.$$

После точки эквивалентности

Величина pH определяется только избытком добавленного титранта (гидроксида натрия), так как ацетат-ион слабое основание. Избыток щелочи в 0,1 мл создает в растворе концентрацию ионов

$$[OH^-] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

$$pH = 9,7.$$

При избытке щелочи в 1,0 мл концентрация ионов в растворе будет

$$\frac{0,1 \cdot 1,0}{201} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

$$pH = 10,7.$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3.

Значения рН при титровании 0,1 М раствора уксусной кислоты
0,1 М раствором гидроксида натрия

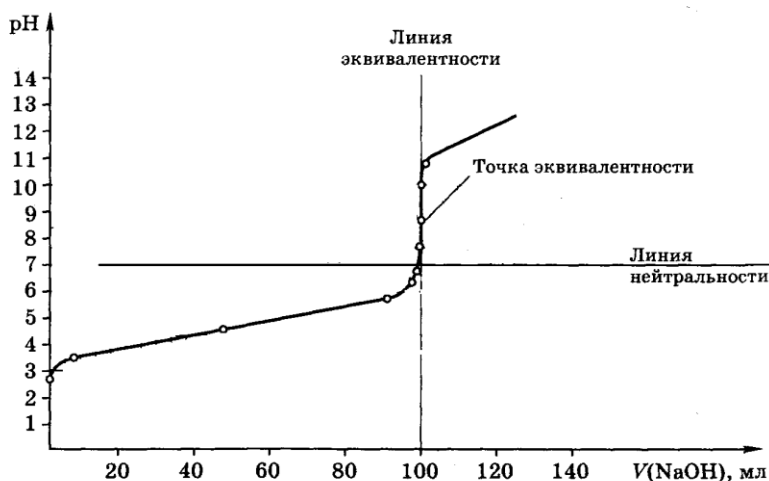
Добавлено 0,1 М NaOH, мл	$[H^+]$, моль/л	рН
0,0	$1,32 \cdot 10^{-3}$	2,88
9,0	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,76
50,0	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
90,0	$1,94 \cdot 10^{-6}$	5,71
99,0	$1,77 \cdot 10^{-7}$	6,76
99,1	$1,75 \cdot 10^{-8}$	7,76
100,0	$1,32 \cdot 10^{-9}$	8,88
100,1	$2 \cdot 10^{-10}$	9,7
101,0	$2 \cdot 10^{-11}$	10,7

Построенная по этим данным кривая титрования уксусной кислоты раствором гидроксида натрия представлена на рисунке.

График отражает зависимость рН от C_{NaOH} .

Для титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия пригоден индикатор фенолфталеин. Его показатель титрования ($pT=9,0$) входит в пределы скачка рН на кривой титрования и почти совпадает с точкой эквивалентности.

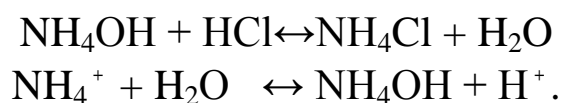
Как видно, рН раствора до точки эквивалентности изменяется плавно. Линия нейтральности пересекается с кривой титрования еще до точки эквивалентности. В области точки эквивалентности наблюдается скачок титрования от рН 7,76 до 9,7, а точка эквивалентности находится при рН 8,88.



Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М раствора CH_3COOH
0,1 М раствором NaOH

Пример 2. На титрование NH_4OH затрачено 0,1 моль/л HCl . Вычислить pH в точке эквивалентности, выбрать индикатор.

Решение. В основе титрования лежит реакция



Среда кислая, $\text{pH} < 7$.

$$\begin{aligned}K_b &= 1,8 \cdot 10^{-5}, \quad \text{p}K = 4,75, \\ \text{pH} &= 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 - 0,5 \cdot 4,75 + 0,5 = 5,13.\end{aligned}$$

Используют индикаторы метиловый красный или метилрот (интервал перехода 4,2–6,3).

Пример 3. На титрование 15,0 мл раствора NaOH затрачено 14,2 мл 0,090 н раствора HCl . Определить молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора NaOH .

Расчет проводят по формуле

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

где C_1 – концентрация NaOH , которую нужно определить.

$$C_1 = C_2 \cdot V_2 / V_1$$

$$C_1 = 14,2 \cdot 0,090 / 15,0 = 0,058 \text{ моль/л.}$$

Нормальность раствора NaOH (молярная концентрация эквивалента) равна 0,058 моль/л.

Пример 4. На титрование 20 мл раствора соли Мора затрачено 12,5 мл 0,05 н раствора перманганата калия (KMnO_4). Рассчитать нормальность раствора соли Мора.

Для расчета используем формулы:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

$$C_1 = C_2 \cdot V_2 / V_1,$$

$$C_1 = 12,5 \cdot 0,05 / 20 = 0,03 \text{ н.}$$

Содержание железа в 1 л раствора можно рассчитать, умножив эту концентрацию на молярную массу железа $0,03 \cdot 55,85 = 1,68 \text{ г}$.

Пример 5. На титрование 20,0 мл водопроводной воды израсходовано 5,8 мл 0,020 н раствора комплексона III. Рассчитать общую жесткость воды.

Решение. Общую жесткость воды вычисляют в тысячных долях молярной массы эквивалента (ммоль/л) по формуле

$$Ж = C_2 \cdot V_2 / V_1 \cdot 1000,$$

где C_2 – молярная концентрация эквивалента (нормальность) раствора комплексона III; V_1 – объем рабочего раствора комплексона, пошедший на титрование (мл); V_2 – объем воды, взятый для определения (мл).

В данном случае жесткость воды равна:

$$Ж = (0,020 \cdot 5,8 / 20,0) \cdot 1000 = 5,8 \text{ ммоль/л.}$$

Вопросы для самопроверки

1. В чем сущность титриметрического метода анализа? В чем его отличие от гравиметрического?
2. Что такое точка эквивалентности? Как ее определяют?
3. Перечислите методы титриметрического анализа.
4. Что такое титр раствора?
5. Что такое стандартные и стандартизированные растворы?
6. Какие требования предъявляются к стандартным веществам для установки нормальной концентрации растворов?
7. Какие факторы влияют на скачок титрования и положение точки эквивалентности?
8. Какие вещества называют кислотно-основными индикаторами? Какие соединения используют в качестве кислотно-основных индикаторов?
9. Что называют интервалом перехода и показателем титрования pT индикатора?
10. Как выбирают индикатор в методах кислотно-основного титрования?
11. Что такое комплексное соединение? Назовите основные типы комплексных соединений.
12. Дайте определение основным понятиям химии комплексных соединений (внутренняя и внешняя сфера, комплексообразователь, лиганд, координационное число).
13. Что такое ступенчатые и общие константы устойчивости комплексного соединения?
14. Какие соединения называют комплексонами? К какому классу соединений они относятся и каковы их свойства?
15. Какие требования предъявляются к реакциям комплексообразования в титриметрических методах?

16. От чего зависит скачок титрования в методах комплексонометрии?
17. От чего зависит интервал перехода металлохромного индикатора, например, эриохромового черного Т?
18. Как провести стандартизацию раствора трилона Б?
19. Какие реакции называют окислительно-восстановительными?
20. Что называется электродным потенциалом? Как определяется знак электродного потенциала? Что такое стандартный электродный потенциал?
21. Как определить направление реакции окисления-восстановления?
22. Назовите основные окислители и восстановители, используемые в анализе для разделения и обнаружения ионов. Напишите соответствующие полуреакции.
23. Как определяется фактор эквивалентности в реакциях окисления-восстановления?
24. От каких факторов зависит скачок титрования в методах окисления-восстановления?
25. Как связан интервал перехода редокс-индикатора с его стандартным окислительно-восстановительным потенциалом?
26. На чем основано иодометрическое определение восстановителей, окислителей и кислот?
27. В чем сущность перманганатометрического титрования? Почему не нужен индикатор при перманганатометрических определениях?
28. В чем заключается сущность осадительного титрования?
29. В чем сущность метода Мора? Каковы условия его применения?
30. На чем основано применение хромата калия в качестве индикатора при титровании хлоридов по методу Мора?

Задания для контрольной работы

81–90. Постройте кривые кислотно-основного титрования для указанных кислот и оснований, укажите рН среды в точке эквивалентности, обоснуйте выбор индикатора.

Указание. Построение кривой титрования произвести для 100,0 мл определяемого вещества, причем концентрации титранта и титруемого вещества считать равными 0,1 моль/л.

Номер задания	Титрант	Титруемое вещество
81	Гидроксид натрия	Соляная кислота
82	Гидроксид натрия	Муравьиная кислота
83	Гидроксид калия	Хлоруксусная кислота
84	Гидроксид калия	Пропионовая кислота
85	Гидроксид натрия	Молочная кислота
86	Соляная кислота	Гидроксид калия
87	Соляная кислота	Гидроксид аммония
88	Гидроксид натрия	Бензойная кислота
89	Гидроксид калия	Азотистая кислота
90	Гидроксид натрия	Валериановая кислота (норм.)

91. На титрование навески винной кислоты массой 0,5002 г затрачено 10,5 мл раствора NaOH. Рассчитайте молярную концентрацию гидроксида натрия.

92. Для нейтрализации 42 мл раствора H_2SO_4 потребовалось добавить 14 мл 0,3 N раствора щелочи. Определите молярную концентрацию эквивалента H_2SO_4 .

93. Определите объем 0,1500 N раствора NaOH, пошедшего на титрование 21,00 мл раствора HCl с титром 0,003810 г/мл.

94. На титрование 20,00 мл раствора азотной кислоты затрачено 15 мл 0,1200 N раствора гидроксида натрия. Вычислите молярную концентрацию эквивалента азотной кислоты.

95. На титрование 100 мл воды затрачено 10,25 мл 0,0521 N раствора трилона Б. Определите жесткость воды.

96. На титрование 50 мл воды затрачено 7,4 мл раствора трилона Б, молярная концентрация эквивалента которого равна 0,0454 моль/л. Определите жесткость воды.

97. На титрование 20,00 мл раствора соли Fe^{2+} затрачено 12,5 мл раствора $KMnO_4$ с концентрацией $C(1/5 KMnO_4) = 0,050$ моль/л. Вычислите массу (г) Fe^{2+} в 200 мл анализируемого раствора.

98. На титрование 10,00 мл раствора соли Мора затрачено 12,5 мл 0,0518 N раствора перманганата калия. Определите содержание Fe^{2+} в 100 мл исходного раствора.

99. На титрование 100 мл воды затрачено 12,74 мл 0,0523 N раствора комплексона III. Определите жесткость воды (ммоль/л).

100. На титрование 100 мл воды затрачено 11,25 мл 0,0521 N раствора трилона Б. Определите жесткость воды (ммоль/л).

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Прежде чем приступать к выполнению контрольных заданий, необходимо ознакомиться с задачами физико-химических методов анализа, изучить классификацию методов анализа, теоретические основы каждого метода, особенности выполнения основных операций, вычисления, научиться оценивать точность и правильность аналитических определений. Необходимо самостоятельно изучить достоинства и недостатки каждого метода, применение методов для анализа качества сырья и готовых пищевых продуктов.

Все методы количественного анализа основаны на изучении свойств вещества, связанных с концентрацией определенной зависимостью. В так называемых классических методах аналитической химии (гравиметрическом и титриметрическом) в качестве таких свойств используются масса вещества и объем раствора. Однако вещество обладает совокупностью многих свойств, оно может поглощать и излучать свет, подвергаться радиоактивному распаду, проводить электрический ток и т.п. Поэтому классические методы постепенно уступают место инструментальным.

Использование различных физических и физико-химических свойств вещества в аналитических целях лежит в основе физико-химических методов анализа. Эти методы обладают многими существенными достоинствами: высокая чувствительность, которая позволяет легко проводить определения при очень малом содержании компонента, экспрессность, экономичность, универсальность, возможность автоматизации. Все эти достоинства открывают перед физико-химическими методами самые широкие перспективы применения их в производстве, медицине, технике и науке.

Исключительное значение эти методы имеют для решения таких важных задач, как улучшение качества продуктов питания, лекарств, повышение эффективности производства, охрана окружающей среды, очистка питьевых и сточных вод, препаратов, получение продуктов высокой степени чистоты.

Самые распространенные методы анализа:

- 1) оптические;
- 2) электрохимические;
- 3) хроматографические.

4.1. Оптические методы анализа

Оптические методы анализа основаны на измерении эффектов взаимодействия вещества с электромагнитным излучением.

Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии, которая распространяется с огромной скоростью.

Эта энергия существует в различных формах, из которых наиболее легко распознаются свет и тепло.

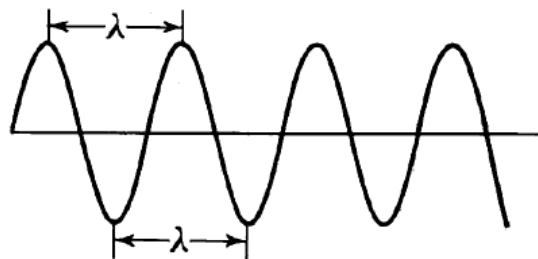
Распространение электромагнитного излучения удобнее представить в виде волнового процесса, характеризующегося такими параметрами, как скорость, частота, длина и амплитуда волны. В отличие от других волновых процессов, например, звука, для передачи электромагнитного излучения не нужна проводящая среда, оно легко распространяется в вакууме.

Но для объяснения явлений, связанных с поглощением или излучением энергии, необходимо представлять излучение и в виде потока дискретных частиц, называемых фотонами.

Электромагнитное излучение удобно представить в виде электрического силового поля, колеблющегося перпендикулярно направлению распространения волны.

Электромагнитное излучение. Волновые свойства

1. λ – длина волны – расстояние между двумя последующими максимумами или минимумами волны.



$$1\text{нм}=10^{-9}\text{м}; 1\text{Å}=10^{-10}\text{м}; 1\text{мкм}=10^{-6}\text{м}.$$

2. P – период излучения – время, необходимое для прохождения каждого последующего максимума через фиксированную точку пространства (с).

3. ν – частота – число колебаний поля в секунду ($\text{Гц}=\text{с}^{-1}$).

$$\nu = 1/P.$$

4. σ – волновое число – число волн, приходящихся на 1 см.

$$\sigma = 1/\lambda.$$

5. S_i – скорость распространения – скорость, с которой фронт волны движется через какую-либо среду.

$$S_i = v \cdot \lambda \text{ (см/с);}$$
$$S_{\text{вак}} \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ (см/с).}$$

6. Φ – мощность излучения – энергия потока, падающего на данную поверхность за 1 с.

$$\Phi = \Delta E / \Delta t \text{ (Вт).}$$

I – интенсивность (мощность, приходящаяся на единицу телесного угла).

Электромагнитное излучение. Дискретные свойства

E – энергия излучения (Дж или Ккал).

$$E = h \cdot \nu,$$

$$1 \text{ кал} \approx 4,2 \text{ Дж},$$

h – постоянная Планка,

$$h = 6,63 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с} = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Выражая ν через λ и σ , получим:

$$E = h \cdot S_i / \lambda = h \cdot S_i \cdot \sigma.$$

Оптические методы анализа

Классификация

1. По изучаемым объектам: атомный и молекулярный спектральный анализ.

2. По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом:

Атомно-абсорбционный анализ – измерение поглощения монохроматического излучения атомами определяемого вещества в газовой фазе после атомизации вещества.

Молекулярный абсорбционный анализ – измерение светопоглощения молекулами или ионами изучаемого вещества.

Эмиссионный спектральный анализ – измерение интенсивности света, излучаемого веществом (чаще всего – атомами или ионами) при его энергетическом возбуждении, например, в плазме электрического разряда.

Эмиссионная фотометрия пламени – измерение интенсивности испускания видимых, УФ-, рентгеновских лучей атомами, возбужденными в пламени.

Люминесцентный анализ – измерение интенсивности излучения веществом под воздействием различных видов возбуждения.

Спектральный анализ с использованием эффекта комбинационного рассеяния света – измерение интенсивности излучения при явлении комбинационного рассеяния света.

Нефелометрический анализ – измерение рассеивания света частицами дисперсной системы.

Турбидиметрический анализ – измерение ослабления интенсивности излучения (поглощение) при его прохождении через дисперсную среду.

Рефрактометрический анализ – измерение показателей преломления при прохождении света через границу раздела прозрачных сред.

Поляриметрический анализ – измерение величины оптического вращения (угла вращения плоскости поляризации света) оптически активными веществами.

В аналитической химии используются и некоторые другие оптические методы анализа: рентгеноэлектронная спектроскопия; гамма-резонансная спектроскопия; электронный парамагнитный резонанс; ядерный магнитный резонанс и т.д.

3. По области используемого электромагнитного спектра:

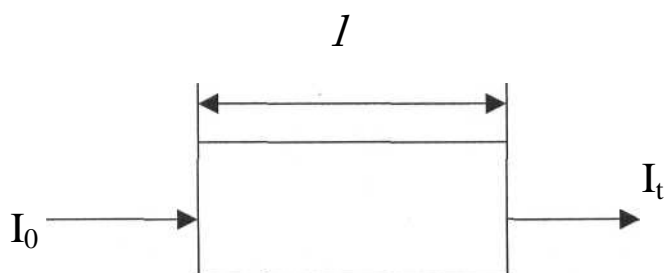
1. *Спектроскопия (спектрофотометрия)*. Используется в ближней ультрафиолетовой (УФ) области – в интервале длин волн 200–400 нм и в видимой области – в интервале длин волн 400–760 нм.

2. *Инфракрасная спектроскопия*, изучающая участок электромагнитного спектра в интервале 0,76–1000 мкм ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$).

Реже используются *рентгеновская спектроскопия* (изучает рентгеновские спектры) и *микроволновая спектроскопия*, изучающая электромагнитное излучение с длинами волн от 10^{-1} до 10 см.

4.1.1. Фотоэлектроколориметрический метод анализ (фотометрия)

Фотоэлектроколориметрия основана на поглощении света определяемым веществом в видимой области спектра (400–760 нм). Используется для определения ионов в окрашенных растворах, поглощающих электромагнитное излучение в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра.



Поток света с интенсивностью I_0 , проходящий через светопоглощающий раствор с толщиной l рассеивается, преломляется, но большая его часть поглощается; из раствора выходит поток I_t , интенсивность которого меньше I_0 . При прохождении монохроматического излучения через раствор, содержащий поглощающее вещество, поток излучения ослабляется тем сильнее, чем больше энергии поглощают частицы этого вещества.

Понижение I зависит от концентрации вещества и длины пути, проходимого излучением (толщины слоя).

Эта зависимость выражается законом *Бугера-Ламберта-Бера* (основным законом светопоглощения).

Количество электромагнитного излучения, поглощенное раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя

$$\lg(I_t/I_0) = -k \cdot l \cdot C.$$

Величина $-\lg(I_t/I_0)$ называется абсорбцией или оптической плотностью (A). Тогда основной закон светопоглощения принимает форму

$$A = k \cdot l \cdot C.$$

Если концентрация раствора выражена в моль/л, а толщина поглощающего слоя в см, то коэффициент $k = \varepsilon$, и основной закон светопоглощения принимает вид

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

где ε – молярный коэффициент светопоглощения, л/(моль·см).

Молярный коэффициент светопоглощения является мерой чувствительности фотометрических методов. Чем больше ε , тем выше чувствительность метода, тем меньшую концентрацию вещества можно определить.

Физический смысл ε : при $C=1$ моль/л и толщине слоя $l=1$ см $\varepsilon=A$.

Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитайте частоту ν (Гц) и волновое число σ (см^{-1}), если длина волны электромагнитного излучения равна 6,1 мкм.

Решение. Волновое число σ , показывающее число волн, приходящихся на 1 см, связано с длиной волны λ электромагнитного излучения выражением

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}, \quad \sigma = \frac{1}{6,1 \cdot 10^{-4}} = 1,6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}.$$

В свою очередь, частота электромагнитного излучения ν , т.е. число колебаний электромагнитного поля в секунду, связано с λ выражением

$$S_i = \nu \cdot \lambda,$$

где S_i – скорость распространения электромагнитного излучения, тогда

$$\nu = \frac{S_i}{\lambda} = \frac{3,0 \cdot 10^{10}}{6,1 \cdot 10^{-4}} = 4,9 \cdot 10^{13} \text{ Гц}.$$

Пример 2. Молярный коэффициент поглощения комплекса висмута(III) с тиомочевинной равен $9,3 \cdot 10^3$ л·см⁻¹·моль⁻¹ при 470 нм. Какова оптическая плотность $6,2 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса, измеренная при 470 нм в кювете длиной 1,00 см?

Решение. Для решения этой задачи используется математическое выражение закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \epsilon l c,$$

где A – оптическая плотность,

ϵ – молярный коэффициент поглощения, л·см⁻¹·моль⁻¹,

l – толщина слоя, см,

c – концентрация раствора, М.

$$A = 9,3 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 6,2 \cdot 10^{-5} = 0,577.$$

Вопросы для самопроверки

1. Дайте определения и поясните следующие термины: спектр, интенсивность излучения, длина волны, волновое число, спектральная ширина полосы, фотон, поглощение, испускание, основное состояние, возбужденное состояние.

2. Дайте классификацию оптических методов анализа (по изучаемым объектам, по характеру взаимодействия электромагнитного

излучения с веществом, по используемой области электромагнитного спектра, по природе энергетических переходов).

3. На каком принципе основаны спектральные методы анализа?

4. Какова природа и происхождение атомных эмиссионных спектров? Почему атомные спектры имеют линейчатый характер?

5. Чем характеризуется энергетическое состояние электронов и атома в целом?

6. Какой из методов предпочтительнее при проведении полного качественного анализа: метод атомно-абсорбционной или эмиссионной спектроскопии?

7. На чем основан качественный спектральный анализ? Какие приборы используются для проведения качественного анализа?

8. В чем заключается сущность метода фотометрии пламени? Какие основные приемы работы используются в этом методе? Какие достоинства и недостатки имеет метод?

9. В чем сущность фотометрического метода анализа? Что такое раствор сравнения в фотометрическом анализе? Каков его состав и назначение?

10. Приведите математическое выражение закона Бугера-Ламберта-Бера. Что служит критерием соблюдения основного закона светопоглощения? Какие причины вызывают отклонения от этого закона?

11. Каковы оптимальные интервалы измерения величин пропускания и оптической плотности? Чем они определяются?

12. Как выбрать оптимальную длину волны для проведения фотометрического анализа, если в спектре поглощения наблюдается несколько максимумов?

13. Какие методы используют для определения концентрации окрашенных растворов?

14. На чем основан метод фотометрического титрования? Приведите примеры кривых фотометрического титрования.

15. Какая функциональная зависимость лежит в основе люминесцентного анализа?

16. Дайте определение следующих терминов: флуоресценция, фосфоресценция, квантовый и энергетический выход, тушение флуоресценции.

17. Сформулируйте и изобразите графически закон Стокса-Ломмеля и правило Левшина.

18. Каково назначение спектральных приборов? Какую аналитическую информацию о веществе можно получить с помощью спек-

трального прибора? С какими спектральными приборами вам пришлось иметь дело? Для решения каких задач вы их использовали?

19. Приведите принципиальную схему спектрального прибора. Охарактеризуйте назначение его основных частей.

Задания для контрольной работы

101–103. Рассчитайте частоту (Гц), соответствующее перечисленным длинам волн электромагнитного излучения:

101. 400 нм; 102. 17 Å; 103. 0,030 см.

104–106. Рассчитайте длину волны (нм) для перечисленных ниже частот электромагнитного излучения (Гц):

104. $1,97 \cdot 10^9$; 105. $4,75 \cdot 10^{13}$; 106. $6,23 \cdot 10^{15}$.

107 – 108. Рассчитайте волновое число (см^{-1}) для перечисленных ниже длин волн электромагнитного излучения:

107. 400 нм; 108. 17 Å.

109–110. Рассчитайте волновое число (см^{-1}) для перечисленных ниже частот электромагнитного излучения (Гц):

109. $1,97 \cdot 10^9$; 110. $4,75 \cdot 10^{13}$.

111–120. Пользуясь приведенными данными, рассчитайте недостающие в таблице величины:

Вариант	Оптическая плотность, А	Молярный коэффициент поглощения, ϵ	Толщина слоя, см	Концентрация
111	0,345		2,00	$4,25 \cdot 10^{-4}$ М
112		$3,7 \cdot 10^4$	1,75	1,20 мкг/мл (молярная масса 325)
113	0,176	$5,20 \cdot 10^3$		$2,26 \cdot 10^{-5}$ М
114	0,982	$2,75 \cdot 10^4$	0,980	М
115	0,634	$2,98 \cdot 10^4$	2,00	М
116	0,547		1,00	$3,64 \cdot 10^{-5}$ М
117		3688	2,5	6,51 мкг/мл (молярная масса 200)
118	0,634	$2,98 \cdot 10^4$	0,980	мкг/мл (молярная масса 184)
119		$3,7 \cdot 10^4$	1,75	$3,69 \cdot 10^{-6}$ М
120		3688	2,5	$3,26 \cdot 10^{-5}$ М

4.2. Электрохимические методы анализа

Классификация электрохимических методов анализа

1. По способу выполнения:

1) *прямые* (ионометрия, кулонометрия, потенциометрия, полярография и др.);

2) *косвенные* (титриметрия с электрохимическими методами индикации);

3) *инверсионные* (инверсионная вольтамперометрия и др.).

2. По количеству вещества, участвующему в электродном процессе:

Все вещество участвует в электродном процессе (электрогравиметрия, прямая кулонометрия и др.).

Лишь незначительная доля вещества подвергается электропревращению (полярография, вольтамперометрия, прямая потенциометрия).

3. По измеряемому электрохимическому параметру (табл. 4).

Таблица 4

Классификация электрохимических методов анализа

Наименование метода	Функциональная зависимость	Измеряемый параметр	Разновидность
Потенциометрия	$E=f(a)$	Э.д.с. гальванического элемента, состоящего из индикаторного электрода и электрода сравнения	Прямая потенциометрия потенциометрическое титрование
Электрогравиметрия	$Q=f(m)$	Масса вещества, выделившегося на электроде	Классический электроанализ; внутренний электролиз
Кулонометрия	$Q=f(c)$	Количество электричества	Прямая кулонометрия, кулонометрическое титрование
Кондуктометрия	$\lambda=f(m)$	Электропроводность	Прямая кондуктометрия, кондуктометрическое титрование
Вольтамперометрия	$I=f(E)$ $I=f(C)$ при $E=const$	Предельный ток	Полярография (Hg капающий электрод); амперометрия, амперометрическое титрование

4.2.1. Потенциометрический метод анализа

Потенциометрия основана на измерении потенциала, возникающего между электродом и раствором (или, точнее, Э.Д.С. гальванического элемента), величина которого зависит от количества (концентрации) или качества (природы) определяемого компонента. Такой электрод называют индикаторным. Таким образом, потенциал электрода в потенциометрии – аналитический сигнал.

Выделяют две группы методов потенциометрии, различающиеся природой используемых индикаторных электродов и электрохимической реакцией на них:

1. *Редоксметрия* (классическая потенциометрия) с использованием электродов с электронным типом проводимости. Возникающий при этом потенциал подчиняется уравнению *Нернста*:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}},$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль;

T – температура, °К;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль;

n – число электронов, участвующих в редокс-процессе;

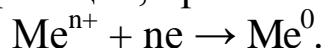
$a_{Me^{n+}}$ – активность потенциалопределяющих ионов.

Подставляя в уравнение $T=298,15$ и числовые значения констант, получаем:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

где a_{ox} и a_{red} – активности окисленной и восстановленной формы.

Электрохимическая реакция, протекающая на электроде:



Частный случай редоксметрии – потенциометрическое титрование.

2. *Ионометрия* – разновидность потенциометрии, где в качестве индикаторных электродов используются электроды с ионным типом проводимости – мембранные ионселективные электроды (ИСЭ), потенциал которых возникает вследствие обмена ионами мембраны с раствором и подчиняется уравнению *Никольского*:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_i - K_{ij} \cdot a_j),$$

где E^0 – условный стандартный потенциал;

a_i – активность определяемых ионов i ;

a_j – активность мешающих j -ионов;

K_{ij} – коэффициент селективности.

Знак «+» ставится при расчетах потенциалов катионоселективных электродов, знак «-» – анионоселективных.

Электроды в потенциометрии

В потенциометрии используют электроды двух типов:

1. *Электроды сравнения* – полуэлементы, потенциалы которых известны, постоянны и не зависят от состава изучаемого раствора.

2. *Индикаторные электроды* – полуэлементы, потенциалы которых зависят от активности (концентрации) определяемого компонента. Используются в сочетании с электродами сравнения. Применяются для измерения обратимых потенциалов исследуемых электродных реакций.

Прямая потенциометрия

Прямая потенциометрия основана на применении *уравнения Нернста* для определения концентрации (активности) по экспериментально установленному потенциалу электрода.

Потенциометрическое титрование

В основе метода лежит вариант классического титрования, но не с индикаторной, а с потенциометрической индикацией точки эквивалентности с помощью индикаторного и вспомогательного электродов.

4.2.2. Вольтамперометрия

Вольтамперометрия основана на изучении *поляризационных* или *вольтамперных кривых* (кривых зависимости силы тока от напряжения), которые получаются, если при электролизе раствора анализируемого вещества постепенно повышать напряжение и фиксировать при этом силу тока.

Основатель метода – чешский ученый Я. Гейровский (1922 г.), за что он в 1959 г. получил Нобелевскую премию.

Гейровский проводил электролиз на *Hg-капающем электроде*.

Вольтамперометрию, связанную с использованием ртутного капающего электрода, стали называть полярографией. Таким образом, в полярографии поляризуемый электрод (индикаторный) – Hg-капающий с постоянно обновляющейся поверхностью (катод), а электрод сравнения – слой ртути на дне ячейки (анод).

Полярография, основы метода

Рассмотрим электролиз в системе, где катодом служит Hg-капающий электрод, а анодом является практически неполяризуемый каломельный электрод.

Если в растворе нет веществ, способных восстанавливаться под действием электрического тока, сила тока (I) будет пропорциональна приложенному напряжению (E) (закон Ома):

$$I = E/R.$$

В присутствии веществ, способных восстанавливаться, вид кривой изменится.

1. По достижении потенциала восстановления ионы начнут разряжаться на Hg- электроде.

2. Концентрация ионов у поверхности Hg- капли начнет уменьшаться, а сила тока возрастать.

3. Однако за счет диффузии к поверхности капли доставляются новые порции ионов. Сила тока в цепи будет зависеть от скорости диффузии, которая пропорциональна разности концентраций в массе раствора (C_M) и в приэлектродном слое (C_M^0):

$$I = k(C_M - C_M^0).$$

4. При некотором потенциале концентрация ионов у поверхности ртутной капли сильно уменьшится и скорость разряда ионов станет равной скорости диффузии.

5. Концентрация ионов в массе раствора будет постоянна, а концентрация у поверхности электрода близка к 0, поэтому их разность будет постоянной. Наступившее состояние равновесия будет характеризоваться постоянной силой тока, не изменяющейся при дальнейшем увеличении напряжения.

Этот *постоянный ток, контролируемый диффузией, называют диффузионным током (I_d)*.

Связь диффузионного тока I_d с концентрацией иона C_M передается уравнением **Ильковича**:

$$I_d = 605 z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_M ,$$

где z – заряд иона;

D – коэффициент диффузии;

m – масса ртути, вытекающей из капилляра (мг), с;

t – время образования ртутной капли (период капания).

При постоянных условиях полярографирования уравнение приобретает вид

$$I_d = kC_M.$$

Зависимость силы тока от приложенного напряжения при обратимом электродном процессе передает уравнение

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} .$$

Это уравнение называется *уравнением полярографической волны*, а величина $E_{1/2}$ называется *потенциалом полуволны*.

Качественный анализ

Качественной характеристикой является *потенциал полуволны $E_{1/2}$* , который находят графически по интегральной или дифференциальной вольтамперограмме.

Для идентификации неизвестного вещества найденный потенциал полуволны сравнивают с табличными значениями.

Количественный анализ

Основан на пропорциональной зависимости между силой предельного диффузионного тока I (мкА) и концентрацией деполяризатора C :

$$I = kC.$$

Для определения концентрации компонента используют методы:

- 1) градуировочного графика;
- 2) стандартных растворов;
- 3) добавок (расчетный или графический вариант).

Амперометрическое титрование

Метод более универсален, чем прямая вольтамперометрия, так как *определяемое вещество на обязательно должно быть электроактивным*. Электроактивным может быть *титрант или продукт* реакции. *Кривые титрования* строятся в координатах *сила тока–объем титранта* при потенциале, соответствующем величине предельного тока.

4.2.3. Электрогравиметрический метод анализа

В основе метода – процесс электролиза.

Электролизом называется химическое разложение вещества под действием электрического тока.

На катоде (отрицательно заряженном электроде) происходит восстановление.

На аноде (положительно заряженном электроде) происходит окисление.

Основные законы электролиза установлены Фарадеем:

1. Масса вещества, выделившегося при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

2. При прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество вещества эквивалента.

Законы электролиза

$$m = \frac{QM}{96500} = \frac{ItM}{96500},$$

m – масса вещества, выделившегося при электролизе, г;

Q – количество электричества, Кл;

M – молярная масса эквивалента вещества, моль/л;

I – сила тока, А.

t – время электролиза, с;

96500 – число Фарадея, равное количеству электричества для выделения 1 моля эквивалента вещества, Кл.

Сущность метода

Анализируемое вещество количественно выделяют из раствора электролизом и по массе его на электроде рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе.

4.2.4. Кулонометрия

Метод основан на определении количества электричества, которое расходуется в ходе электрохимической реакции.

Различают:

1. *Прямую кулонометрию* (все вещество подвергается электрохимическому превращению).

2. *Кулонометрическое титрование* (определяемое вещество реагирует с титрантом, который генерируется в ячейке при электролизе специально подобранного раствора).

Прямая кулонометрия

(кулонометрия при постоянном контролируемом потенциале)

1. При постоянном потенциале регистрируют количество электричества, израсходованного на восстановление металла.

2. На катоде происходит восстановление металла.

3. Окончание восстановления обычно фиксируется по прекращению изменения силы тока в течение некоторого времени: сила тока при этом уменьшается почти до нуля.

Массу определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$m = \frac{Q}{96500} \cdot M.$$

Кулонометрическое титрование (кулонометрия при контролируемой силе тока)

Используют установки с постоянной силой тока.

Так как титрант генерируется в количестве, точно эквивалентном содержанию анализируемого вещества, то по количеству электричества, израсходованного на генерацию титранта, можно рассчитать содержание определяемого вещества.

*Достоинство кулонометрического титрования
и преимущество перед обычным титрованием*

Рабочий раствор не готовят и не стандартизируют. Титрант генерируется электрохимически непосредственно в присутствии анализируемого вещества и в количестве, необходимом только для данного титрования. Это позволяет использовать для титрования малоустойчивые и летучие вещества.

Решение типовых задач

Пример 1. Каков будет предельный диффузионный ток при восстановлении иона металла M^{2+} , если его концентрация $2,0 \cdot 10^{-4}$ М, коэффициент диффузии $6,0 \cdot 10^{-6}$ см² с⁻¹, используют капилляр с $m=2$ мг/с и $t = 5$ с?

Решение. Для расчета I_A используем уравнение:

$$I_A = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c.$$

Концентрация в этом случае должна быть выражена в мл моль/л, поэтому $c=2,0 \cdot 10^{-4}$ М=0,2 млмоль/л. Подставляя известные данные в уравнение, получаем

$$\begin{aligned} I_A &= 605 \cdot 2(6,0 \cdot 10^{-6})^{1/2} \cdot 2^{2/3} \cdot 5^{1/6} \cdot 0,2 = \\ &= 605 \cdot 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot 1,59 \cdot 1,31 \cdot 0,2 = 1,23 \text{ мкА.} \end{aligned}$$

Пример 2. При электролизе раствора, содержащего ионы $M(III)$, при силе тока 1,0 А за 35 минут на катоде выделено 0,3772 г металла. Приняв выход по току равным 100 %, определите, какой это металл.

Решение. Для решения этой задачи воспользуемся формулой объединенных законов Фарадея

$$m = \frac{QM}{nF},$$

где m – масса определяемого вещества, г; Q – количество электричества, Кл, равное произведению силы тока I (А) и времени электролиза

t (с); M – молярная масса; n – число электронов; F – постоянная Фарадея, 96500 Кл.

В условии задачи есть все данные для определения атомной массы металла (мол. масса), выделенного на электроде в результате реакции $M^{3+} + 3e = M$. Итак,

$$M = \frac{nmF}{Q} = \frac{nmF}{It} = \frac{3 \cdot 0,3772 \cdot 96500}{1,0 \cdot 35 \cdot 60} = 51,99.$$

Следовательно, это хром.

Пример 3. Потенциал серебряного электрода в растворе соли серебра равен 0,434 В (относительно СВЭ). Какова равновесная концентрация ионов серебра, если $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799В$?

Решение. Для полуреакции $Ag^+ + e = Ag$, определяющей потенциал серебряного электрода в анализируемом растворе, запишем уравнение Нернста

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg [Ag^+]$$

и найдем, что

$$\lg [Ag^+] = (0,434 - 0,799) / 0,059 = -6,20,$$

а равновесная концентрация ионов серебра

$$[Ag^+] = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

Вопросы для самопроверки

1. Дайте классификацию электрохимических методов анализа по способу выполнения, по количеству вещества, участвующему в электродном процессе, по измеряемым электрохимическим параметрам.

2. На чем основаны потенциометрические методы анализа?

3. Какая зависимость выражается уравнением Нернста? Поясните смысл входящих в него величин.

4. Какие функции выполняют индикаторные электроды и какие – электроды сравнения? Укажите требования, которые к ним предъявляются.

5. В чем сущность потенциометрического определения рН раствора? Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения рН?

6. Укажите достоинства и недостатки метода прямой потенциометрии.

7. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования? Чем обусловлен выбор координат?

8. В чем заключается сущность вольтамперметрических методов анализа?

9. Как рассчитать потенциал полуволны на основании вольтамперной кривой?

10. Почему в вольтамперметрии сила тока достигает предельного значения? От каких факторов зависит величина предельного тока?

11. Что лежит в основе количественного полярографического анализа? Назовите основные способы нахождения концентрации и объясните мотивы выбора того или иного способа.

12. Каковы размерности величин, входящих в уравнение Ильковича? Почему это уравнение применимо и к обратимым, и к необратимым электродным процессам? Какую информацию о деполаризаторе можно получить с его помощью?

13. Сформулируйте суть метода амперометрического титрования. Какие типы реакции используются в амперометрическом титровании?

14. От чего зависит форма кривой амперометрического титрования? Изобразите (и объясните) основные виды кривых титрования.

15. Сформулируйте законы Фарадея. Каковы размерности величин, входящих в формулу объединенных законов Фарадея? Что можно найти, используя эту формулу?

16. В каких единицах измеряют количество электричества?

17. В чем сущность электрогравиметрического метода анализа?

18. Как можно измерить количество электричества: а) в прямой потенциостатической кулонометрии; б) в кулонометрическом титровании?

К электрохимическим методам анализа относятся методы, основанные на измерении электрических параметров анализируемых систем (количества электричества, прошедшего через раствор; силы предельного диффузионного тока; электропроводности электролита; потенциала электрода, погруженного в исследуемый раствор, и др.), изменяющихся в результате определенных реакций.

Задания для контрольной работы

121–125. Пользуясь данными, приведенными в таблице, рассчитайте коэффициент диффузии при восстановлении металла M^{2+} .

Вариант	Предельный диффузионный ток I_d , мка	Скорость вытекания ртути из капилляра m , мг/с	Время жизни капли t , с	Концентрация иона металла C , М
121	6,20	1	5	$2,0 \cdot 10^{-3}$
122	3,78	2	5	$1,0 \cdot 10^{-3}$
123	3,40	1	1	$1,0 \cdot 10^{-3}$
124	6,00	2	5	$5,0 \cdot 10^{-4}$
125	3,40	2	1	$5,0 \cdot 10^{-4}$

126–130. Пользуясь данными, приведенными в таблице, рассчитайте предельный диффузионный ток при восстановлении иона металла M^{2+} .

Вариант	Коэффициент диффузии D , $см^2 \cdot с^{-1}$	Скорость вытекания ртути из капилляра m , мг/с	Время жизни капли t , с	Концентрация иона металла C , М
126	$7,0 \cdot 10^{-6}$	1	4	$2,0 \cdot 10^{-3}$
127	$6,1 \cdot 10^{-6}$	2	5	$1,0 \cdot 10^{-3}$
128	$8,0 \cdot 10^{-6}$	2	1	$2,0 \cdot 10^{-4}$
129	$5,0 \cdot 10^{-6}$	1	1	$2,0 \cdot 10^{-3}$
130	$6,0 \cdot 10^{-6}$	2	4	$1,0 \cdot 10^{-3}$

131–135. Пользуясь данными, приведенными в таблице, рассчитайте, какое количество электричества и сколько времени потребуется для того, чтобы выделить нужное количество меди из раствора сульфата меди ($CuSO_4$).

Вариант	Масса Cu m , г	Сила тока I , А
131	10,0	10,0
132	20,0	12,0
133	5,0	10,0
134	15,0	10,0
135	10,0	5,0

136–140. Определите потенциал серебряного электрода (В) в растворе соли серебра (относительно СВЭ), если известна равновесная концентрация ионов Ag^+ ($[Ag^+]$).

Вариант	$[Ag^+]$, М	Вариант	$[Ag^+]$, М
111	$5,0 \cdot 10^{-7}$	116	$2,0 \cdot 10^{-5}$
112	$7,0 \cdot 10^{-7}$	117	$5,0 \cdot 10^{-5}$
113	$5,0 \cdot 10^{-6}$	118	$1,0 \cdot 10^{-5}$
114	$6,3 \cdot 10^{-6}$	119	$1,0 \cdot 10^{-7}$
115	$8,6 \cdot 10^{-6}$	120	$2,0 \cdot 10^{-6}$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн.2: Физико-химические методы анализа: учебник для вузов / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009. – 384 с.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия: сб. вопросов, упражнений и задач / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова. – М.: Дрофа, 2006. – 320 с.
3. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
4. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Том 1: учебник для вузов / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
5. Поддубных, Л.П. Практическое руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа / Л.П. Поддубных. – Красноярск: Изд-во КрасГАУ, 2013. – 126 с.
6. Поддубных, Л.П. Аналитическая химия: курс лекций / Л.П. Поддубных, Т.В. Ступко. – Красноярск: Изд-во КрасГАУ, 2014. – 140 с.
7. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2: Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: учебник для вузов / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высшая школа, 2010. – 560 с.
8. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии: учеб. пособие / Ю.Я. Харитонов, В.Ю. Григорьева. – М.: Гэотар-Медиа, 2009. – 304 с.
9. Цитович, И.К. Курс аналитической химии / И.К. Цитович. – СПб.: Лань, 2009. – 384 с.

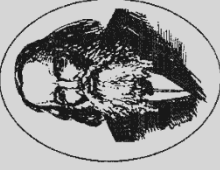
ПРИЛОЖЕНИЕ

Список обозначений

- pH – водородный показатель.
 pOH – гидроксидный показатель.
 M – молярная масса вещества.
 V – объем.
 $M_э$ – молярная масса эквивалента.
 C – концентрация.
 $C_M (M)$ – молярная концентрация.
 $C_э (N)$ – молярная концентрация эквивалента (нормальность).
 T – титр.
 a – активность.
 K^a – константа кислотной диссоциации.
 K^b – константа основной диссоциации.
 K_w – ионное произведение воды.
 pK – показатель константы.
 pT – показатель титрования.
 I – ионная сила раствора.
 Z – заряд иона.
 $f_{+,-}$ – коэффициент активности.
 F – гравиметрический фактор.
 S – растворимость.
 $ПР$ – произведение растворимости.
 $ПК$ – произведение концентраций ионов в растворе малорастворимого электролита.
 α – степень диссоциации.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834–1907

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА →

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР ЭЛЕМЕНТА →

Rb
 РУБИДИЙ
 85,468
 НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА
 ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

Периоды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
Ряды	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
1	H 1.008 ВОДОРОД								He 4.003 ГЕЛИЙ	2	
2	Li 6.941 ЛИТИЙ	Be 9.0122 БЕРИЛЛИЙ	B 10.811 БОР	C 12.011 УГЛЕРОД	N 14.007 АЗОТ	O 15.999 КИСЛОРОД	F 18.998 ФТОР			Ne 20.179 НЕОН	10
3	Na 22.99 НАТРИЙ	Mg 24.312 МАГНИЙ	Al 26.981 АЛЮМИНИЙ	Si 28.086 КРЕМНИЙ	P 30.974 ФОСФОР	S 32.064 СЕРА	Cl 35.453 ХЛОР			Ar 39.948 АРГОН	18
4	K 39.102 КАЛИЙ	Ca 40.08 КАЛЬЦИЙ	Sc 44.956 СКАНДИЙ	Ti 47.88 ТИТАН	V 50.942 ВАНАДИЙ	Cr 51.996 ХРОМ	Mn 54.938 МАРГАНЕЦ	Fe 55.848 ЖЕЛЕЗО	Co 58.933 КОБАЛЬТ	Ni 58.7 НИКЕЛЬ	28
5	Rb 85.468 РУБИДИЙ	Sr 87.62 СТРОНЦИЙ	Y 88.906 ИТРИЙ	Zr 91.22 ЦИРКОНИЙ	Nb 92.906 НИОБИЙ	Mo 95.94 МОЛИБДЕН	Tc [98] ТЕХНЕЦИЙ	Ru 101.07 РУТЕНИЙ	Rh 102.906 РОДИЙ	Pd 106.4 ПАЛЛАДИЙ	46
6	Cs 132.905 ЦЕЗИЙ	Ba 137.34 БАРИЙ	La 138.905 ЛАНТАНОИДЫ	Hf 178.49 ГАФИЙ	Ta 180.948 ТАНТАЛ	W 183.85 ВОЛЬФРАМ	Re 186.207 РЕНИЙ	Os 190.2 ОСМИЙ	Ir 192.22 ИРИДИЙ	Pt 195.09 ПЛАТИНА	78
7	Fr [223] ФРАНЦИЙ	Ra [226] РАДИЙ	Ac [227] АКТИНОИДЫ	Rf [261] РЕЗЕРФОРДИЙ	Db [262] ДУБИЙ	Sg [263] СИБОРГИЙ	Bh [264] БОРИЙ	Hn [265] ХАНИЙ	Mt [266] МЕЙТТЕРИЙ	Rn [222] РАДОН	86
Высшие оксиды	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄			
Летучие водородные соединения				RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR				

Л А Н Т А Н О И Д Ы

57	La 138.905 ЛАНТАН	58	Ce 140.12 ЦЕРИЙ	59	Pr 140.908 ПРАЗЕДИЙ	60	Nd 144.24 НЕОДИМ	61	Pm [145] ПРОМЕТИЙ	62	Sm 150.4 САМАРИЙ	63	Eu 151.96 ЕВРОПИЙ	64	Gd 157.25 ГАДОЛИНИЙ	65	Tb 158.926 ТЕРБИЙ	66	Dy 162.5 ДИСПРОЗИЙ	67	Ho 164.93 ГОЛЬМИЙ	68	Er 167.26 ЭРБИЙ	69	Tm 168.934 ИТТЕРБИЙ	70	Yb 173.04 ИТТЕРБИЙ	71	Lu 174.97 ЛУТЕЦИЙ
----	--------------------------------	----	------------------------------	----	----------------------------------	----	-------------------------------	----	--------------------------------	----	-------------------------------	----	--------------------------------	----	----------------------------------	----	--------------------------------	----	---------------------------------	----	--------------------------------	----	------------------------------	----	----------------------------------	----	---------------------------------	----	--------------------------------

А К Т И Н О И Д Ы

89	Ac 232.038 АКТИНИЙ	90	Th 232.038 ТОРИЙ	91	Pa [231] ПРОТАКТИНИЙ	92	U 238.029 УРАН	93	Np [237] НЕПУТНИЙ	94	Pu [244] ПУЛТОНИЙ	95	Am [243] АМЕРИЦИЙ	96	Cm [247] КЮРИЙ	97	Bk [247] БЕРКЛИЙ	98	Cf [251] КАЛИФОРНИЙ	99	Es [254] ЭЙНШТЕЙНИЙ	100	Fm [257] ФЕРМИЙ	101	Md [258] МЕНДЕЛЕВИЙ	102	No [259] НОБЕЛИЙ	103	Lr [260] ЛОУРЕНСИЙ
----	---------------------------------	----	-------------------------------	----	-----------------------------------	----	-----------------------------	----	--------------------------------	----	--------------------------------	----	--------------------------------	----	-----------------------------	----	-------------------------------	----	----------------------------------	----	----------------------------------	-----	------------------------------	-----	----------------------------------	-----	-------------------------------	-----	---------------------------------

ШКАЛА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ (ПО ПОЛИНГУ)

Cs	K	Na	Ca	Mg	Al	B	P	H	C	S	I	Br	Cl	N	O	F
0,8	0,8	0,9	1,0	1,2	1,6	2,0	2,1	2,1	2,5	2,5	2,6	2,8	3,0	3,0	3,5	4,0

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

ИОНЫ	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻		P	P	P	-	P	M	M	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	M	P	M	P	P	M	P	-	M	M	H	M	M
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	H	-	H	H	P	-	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	H	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M	H	-	H	-	-	-	M	-	-	-
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	-	-	H	-	-	H	H	-	-	-
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	H	H	H	H	H	H	H	-	H	-	-	-	H	-	-	-
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH ₃ COO	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ УМЕНЬШАЕТСЯ →

Таблица П1

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований

Название	Формула	Константа диссоциации, K (25°C)	pK (25°C)
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Хлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Азотистая	$HN0_2$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Валериановая (норм)	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Мышьяковая	H_3AsO_4	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22
Мышьяковая (K_2, pK_2)	H_3AsO_4	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
Мышьяковая (K_3, pK_3)	H_3AsO_4	$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Сернистая (K_1, pK_1)	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,76
Сернистая (K_2, pK_2)	H_2SO_3	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Угольная, (K_1, pK_1)	$H_2CO_3 (CO_2 + H_2O)$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
Угольная, (K_2, pK_2)	$H_2CO_3 (CO_2 + H_2O)$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Фосфорная, (K_1, pK_1)	H_3PO_4 (<i>орто</i>)	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
Фосфорная, (K_2, pK_2)	H_3PO_4 (<i>орто</i>)	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Фосфорная, (K_3, pK_3)	H_3PO_4 (<i>орто</i>)	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,0
ЭДТА (K_1, pK_1)		$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00
ЭДТА (K_2, pK_2)		$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
ЭДТА (K_3, pK_3)		$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
ЭДТА (K_4, pK_4)		$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Аммиак	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Мочевина	$CO(NH_2)_2 + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
Сероводородная	H_2S	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
Сероводородная (K_2, pK_2)	H_2S	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20

Таблица П2

Производные растворимости малорастворимых электролитов при 25°C

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-38}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	MgCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-12}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-13}$
Al(OH) ₃	$5 \cdot 10^{-33}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
AlPO ₄	$5,7 \cdot 10^{-19}$	Mn(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-14}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Ni(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-6}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BeCO ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	PbCl ₂	$1,56 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-3}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-8}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Sb ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-93}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CoCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-13}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Co(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-16}$	SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$
α-CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
β-CoS	$2,0 \cdot 10^{-25}$	ZnCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-14}$
CrPO ₄	$1,0 \cdot 10^{-17}$	Zn(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-17}$
CuCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-19}$	α-ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
Cu(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-19}$	β-ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$

Таблица ПЗ

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25⁰С

Полуреакции: окисл. форма → восстановл. форма	E ⁰ , В
$F_2 + 2 e \rightarrow 2F^-$	2,87
$MnO_4 + 8H^+ + 5 e \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,52
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb + 2 H_2O$	1,46
$ClO_3^- + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3H_2O$	1,45
$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1,42
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7 + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7 H_2O$	1,35
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow N_2 + 6 H_2O$	1,24
$Pt^{2+} + 2e \rightarrow Pt$	1,20
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	1,07
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg$	0,86
$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,80
$NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O$	0,78
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	0,77
$MnO_4^- + 2 H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,57
$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$	0,54
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	0,54
$Cu^+ + e \rightarrow Cu$	0,52
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,34
$Bi^{3+} + 3 e \rightarrow Bi$	0,23
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	0,20
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e \rightarrow S^{2-} + 4 H_2O$	0,15
$2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2$	0
$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^0$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,14
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,25
$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	-0,28
$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,40
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,44
$S + 2e \rightarrow S^{2-}$	-0,45
$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr^0$	-0,71
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76
$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1,05
$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,67
$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,34
$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,71
$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,87
$Sr^{2+} + 2e \rightarrow Sr$	-2,89
$Ba^{2+} + 2e \rightarrow Ba$	-2,90
$K^+ + e \rightarrow K$	-2,92
$Rb^+ + e \rightarrow Rb$	-2,99
$Li^+ + e \rightarrow Li$	-3,02

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал pH		Изменение окраски	
	в воде	в ацетоне	кислая форма	щелочная форма
Метиловый фиолетовый	0,13–0,5	-	Желтая	Зеленая
Метиловый зеленый	0,1–2,0	-	Желтая	Зеленая
Метиловый фиолетовый	1,0–1,5	-	Зеленая	Синяя
Тимоловый синий	1,2–2,8	2,4–4,0	Красная	Желтая
Тропеолин 00	1,4–3,2	-	Красная	Желтая
Метиловый фиолетовый	2,0–3,0	-	Синяя	Фиолетовая
β -Динитрофенол	2,4–4,0	-	Бесцветная	Желтая
α -Динитрофенол	2,8–4,4	-	Бесцветная	Желтая
Метиловый оранжевый	3,0–4,4	1,0–2,7	Красная	Желтая
Бромфеноловый синий	3,0–4,6	6,5–8,3	Желтая	Синяя
Конго-красный	3,0–5,2	-	Сине-фиолетовая	Красная
Ализариновый красный	3,7–5,2	-	Желтая	Фиолетовая.
γ -Динитрофенол	4,0–5,4	-	Бесцветная	Желтая
Метиловый красный	4,4–6,2	1,7–3,7	Красная	Желтая
<i>n</i> -Нитрофенол	5,6–7,6	-	Бесцветная	Желтая
Бромтимоловый синий	6,0–7,6	11,4–12,8	Желтая	Синяя
Нейтральный красный	6,8–8,0	-	Красная	Желтая
Тропеолин 000	7,6–9,0	-	Коричнево-желтая	Малиново-красная
Тимоловый синий	8,0–9,6	-	Желтая	Синяя
Фенолфталеин	8,2–10,0	-	Бесцветная	Красная
Тимолфталеин	9,4–10,5	-	Бесцветная	Синяя
Тропеолин 0	11,0–13,0	-	Желтая	Оранжево-коричневая
Индигокармин	11,6–14,0	-	Синяя	Желтая

Значения фундаментальных физических постоянных

Величина	Обозначение	Значение
Скорость света в вакууме	c	$299792458 \text{ м} \times \text{с}^{-1}$
Элементарный заряд	e	$1,6021892 \times 10^{-19} \text{ К}$
Постоянная Планка	h	$6,626176 \times 10^{-34} \text{ Дж} \times \text{с}$
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022045 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Масса покоя электрона	m_e	$0,9109534 \times 10^{-30} \text{ кг}$
		$5,4858026 \times 10^{-4} \text{ а. е. м.}$
Отношение заряда электрона к его массе	e/m_e	$1,7588047 \times 10^{-11} \text{ к/кг}^{-1}$
Масса покоя протона	m_p	$1,6726485 \times 10^{-27} \text{ кг}$
		$1,007276470 \text{ а. е. м.}$
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,6749543 \times 10^{-27} \text{ кг}$
		$1,008665012 \text{ а. е. м.}$
Постоянная Фарадея	$\underline{F} = N_A e$	$9,648456 \times 10^4 \text{ к/моль}$
Постоянная Ридберга	R_∞	$1,097373177 \times 10^{-7} \text{ м}^{-1}$
Радиус Бора	$a_0 = a/4 \text{ п} R_\infty$	$0,52917706 \times 10^{-10} \text{ м}$
Универсальная газовая постоянная	R	$8,314441 \text{ Дж}/(\text{К} \times \text{моль})$
Постоянная Больцмана	$k = R/N_A$	$1,380662 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Гравитационная постоянная	G	$6,6720 \times 10^{-11} \text{ Н} \times \text{м}^2/\text{кг}^2$

Таблица П6

Соотношения между значениями физических единиц энергии

Единица измерения	Сокращенное обозначение	Эрг	Джоуль	Килограмм-метр	Ватт-час	Калория	Электрон вольт
Эрг	<i>эрг</i>	1	10^{-7}	$1,02 \cdot 10^{-8}$	$2,778 \cdot 10^{-11}$	$2,388 \cdot 10^{-8}$	$6,242 \cdot 10^{11}$
Джоуль	<i>Дж (Вт·с)</i>	10^7	1	0,10197	$2,778 \cdot 10^{-4}$	0,23889	$6,242 \cdot 10^{18}$
Килограмм-метр	<i>кГм</i>	$9,807 \cdot 10^7$	9,8066	1	$2,724 \cdot 10^{-3}$	2,3427	$6,121 \cdot 10^{19}$
Ватт-час	<i>Вт·ч</i>	$3,60 \cdot 10^{10}$	$3,60 \cdot 10^3$	$3,671 \cdot 10^2$	1	$8,60 \cdot 10^2$	$2,25 \cdot 10^{22}$
Калория	<i>кал</i>	$4,187 \cdot 10^7$	4,1868	0,42685	$1,163 \cdot 10^{-3}$	1	$2,613 \cdot 10^{19}$
Электрон вольт	<i>эВ</i>	$1,61 \cdot 10^{-12}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$1,634 \cdot 10^{-20}$	$4,450 \cdot 10^{-23}$	$3,828 \cdot 10^{-20}$	1

Таблица П7

Соотношения между значениями физических единиц длины

Единица измерения	Сокращенное обозначение	Ангстрем	Нанометр	Микрометр	Миллиметр	Сантиметр
Ангстрем	<i>А</i>	1	10^{-1}	10^{-4}	10^{-7}	10^{-8}
Нанометр	<i>нм</i>	10	1	10^{-3}	10^{-6}	10^{-7}
Микрометр (микрон)	<i>мкм</i>	10^4	10^3	1	10^{-3}	10^{-4}
Миллиметр	<i>мм</i>	10^7	10^6	10^3	1	10^{-1}
Сантиметр	<i>см</i>	10^8	10^7	10^4	10	1
Метр	<i>м</i>	10^{10}	10	10^6	10^3	10^2
Километр	<i>км</i>	10^{13}	10^{12}	10^9	10^6	10^5

Таблица П8

*Соответствие окраски раствора цвету светофильтра
для фотометрических измерений*

Длина волны $\lambda_{\text{погл}}$, нм	Окраска раствора	Цвет светофильтра
380–420	Желто-зеленая	Фиолетовый
420–440	Желтая	Синий
440–470	Оранжевая	Голубой
470–500	Красная	Сине-зеленый
500–520	Пурпурная	Зеленый
520–550	Фиолетовая	Желто-зеленый
550–580	Синяя	Желтый
580–620	Голубая	Оранжевый
620–680	Сине-зеленая	Красный
680–780	Зеленая	Пурпурный

Таблица П9

Значения коэффициента Стьюдента для расчета доверительных интервалов

Число измерений, n	Число степеней свободы, k = n-1	Доверительная вероятность, %				
		80	90	95	99	99,9
2	1	3,08	6,31	12,70	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	2,56	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

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	6
1.1. Химическое равновесие в гомогенных системах	6
1.1.1. Растворы	7
1.1.2. Теория электролитической диссоциации. Сильные электролиты в растворах. Теория Дебая-Хюккеля	10
1.1.3. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH	14
1.1.4. Буферные растворы	17
1.1.5. Гидролиз солей	19
1.2. Химическое равновесие в гетерогенных системах	22
2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	27
3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	33
3.1. Гравиметрический метод анализа	33
3.2. Титриметрический метод анализа	37
3.2.1. Кислотно-основное титрование	40
3.2.2. Осадительное титрование	42
3.2.3. Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия)	42
3.2.4. Комплексометрическое титрование	45
4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	54
4.1. Оптические методы анализа	55
4.1.1. Фотоэлектроколориметрический метод анализа (фотометрия)	57
4.2. Электрохимические методы анализа	62
4.2.1. Потенциометрический метод анализа	63
4.2.2. Вольтамперометрия	64
4.2.3. Электрогравиметрический метод анализа	66
4.2.4. Кулонометрия	67
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	72
ПРИЛОЖЕНИЕ	73

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Методические указания
для самостоятельной работы студентов
и индивидуальные домашние задания*

Поддубных Людмила Петровна

Редактор Н.В. Красовская

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.
Подписано в печать 30.10.2014. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.
Печать – ризограф. Усл. печ. л. Тираж 110 экз. Заказ №
Издательство Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117