

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГБОУ ВПО “Уральский государственный лесотехнический
университет”

Кафедра химии

Разработчики: доцент Е.Ю.Серова, профессор Б.Н.Дрикер

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ и Физико-химические методы анализа

Курс лекций

**Для студентов
института химической переработки растительного сырья и
промышленной экологии
и института леса и природопользования**

РАЗДЕЛЫ

Часть I Химические методы анализа

Раздел 1. Введение. Теоретические основы аналитической химии.....	5
Раздел 2. Буферные растворы.....	23
Раздел 3. Равновесия в гетерогенных системах	26
Раздел 4. Гравиметрический (весовой) анализ.....	32
Раздел 5. Титриметрический (объемный) анализ.....	35
Раздел 6. Основные принципы качественного анализа.....	71

Часть II Физико-химические методы анализа

Раздел 1. Введение	81
Раздел 2. Оптические методы анализа.....	82
Раздел 3. Потенциометрия	94
Раздел 4. Кулонометрия	102
Раздел 5. Полярография	109
Раздел 6. Кондуктометрия	119

Часть I. Химические методы анализа

I. Введение

Историческая справка и основные положения аналитической химии

Развитие аналитической химии осуществляется в следующих направлениях:

- в области теории: развитие теории химических процессов, расчет сложных химических систем на основе термодинамических и квантово-химических представлений с применением алгоритмов и вычислительной техники.

- в методическом аспекте: внедрение автоматизации в аналитический контроль на основе новых методов, устанавливающих зависимость между составом и свойствами химических систем без их измерения (физико-химический анализ, лазерная, электронная, полупроводниковая техника).

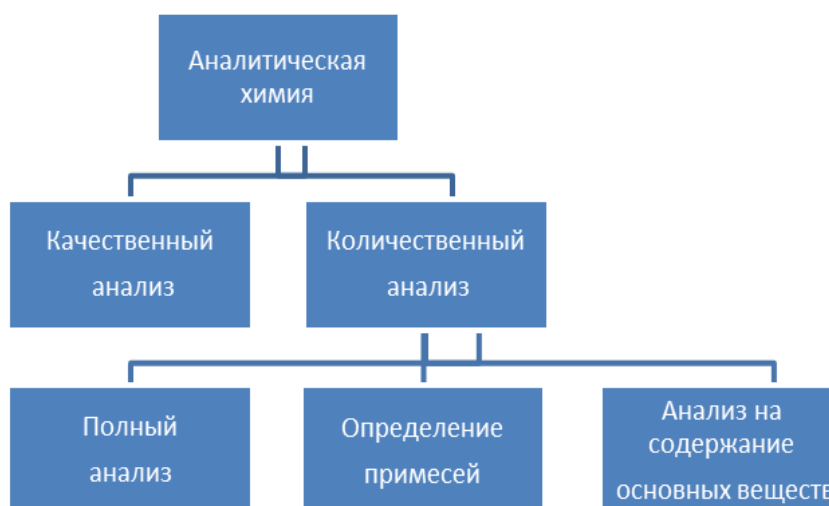
- в прикладном аспекте:

- повышение предела обнаружения, то есть снижение минимальных концентраций и количеств определяемых веществ, что связано с получением вещества особой чистоты;
- увеличение точности анализа;
- создание методов анализа, обладающих высокой избирательностью, исключающих необходимость устранения мешающих компонентов;
- разработка экспрессных методов анализа, позволяющих исследовать процессы, протекающие в короткие промежутки времени (ядерные реакции);
- разработка методов микроанализа;
- разработка безразрушительных и дистанционных методов анализа (радиоактивные вещества, морские воды на больших глубинах, космические объекты).

В развитие этих направлений большой вклад внесли русские аналитики: всемирно известны их работы по анализу веществ высокой чистоты, разработке органических аналитических реагентов, фотометрии и другие. В нашей стране создан ряд методов, которые используют во многих странах (тонкослойная хроматография, бесстружковый метод анализа) [1].

Аналитическая химия – наука, развивающая теоретические основы анализа химического состава веществ, разрабатывающая методы идентификации и обнаружения, определения и разделения химических элементов, их соединений, а также методы установления химического строения соединений.

Аналитическая химия – не просто дисциплина, накапливающая и систематизирующая знания; эта наука имеет огромное практическое значение в жизни общества, она создает средства для химического анализа и обеспечивает его осуществление – в этом ее главное предназначение. Без эффективного химического анализа невозможно функционирование ведущих отраслей народного хозяйства, систем охраны природы и здоровья населения, оборонного комплекса, невозможно развитие многих смежных областей знания [2].



Ошибки при количественном анализе.

По своему характеру ошибки анализа подразделяются на систематические, случайные и промахи.

1) Систематические – погрешности, одинаковые по знаку и влияющие на результат в сторону его увеличения, либо в сторону уменьшения.

а) Методические – это ошибки, которые зависят от особенности применяемого метода (неполное протекание реакции, частичное растворение осадка, свойство индикатора).

б) Оперативные – недостаточное промывание осадка на фильтре, ошибки

приборные или реактивов, неравноплечность весов.

в) Индивидуальные – ошибки лаборантов (способность точно определять

окраску при титровании, психологические ошибки).

г) Приборные или реактивные (эти ошибки связаны с недостаточной точностью используемых приборов, ошибки лаборанта) [6,7]

2) Случайные - они неизбежны при любом определении. Они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных определений.

- 3) Промахи - грубые ошибки, которые обусловлены от неправильного подсчета разновесок, поливания части раствора, просыпания осадка.

Чувствительность, правильность и точность анализа.

Чувствительность – минимальная определяемая концентрация вещества.

Правильность – близость полученного результата к истинному.

Точность - характеристика воспроизводимости определения от опыта к опыту. Анализ считается выполненным более точным, чем меньше различаются результаты параллельных определений между собой [8].



Абсолютная ошибка – разность между полученным результатом и истинным или наиболее достоверным значением.

$$\text{Абсол. ош.} = A_{\text{получ.}} - A_{\text{ист.}}$$

Относительная ошибка – отношение абсолютной ошибки к истинному значению.

$$\text{Относ. ош.} = \frac{A_{\text{получ.}} - A_{\text{ист.}}}{A_{\text{ист.}}} \cdot 100\%$$

Аналитические задачи и принципы аналитических определений

В соответствии с определением аналитической химии как науки, занимающейся разработкой методов определения химического состава вещества, можно выделить следующие аналитические задачи:

1. Установление химического состава анализируемого объекта:

- *качественный анализ*, который включает идентификацию¹ объекта и обнаружение² тех или иных компонентов;

¹ *Идентификация* – установление идентичности (тождества) исследуемого химического соединения с уже известным веществом путем сравнения их физических и химических свойств.

² *Обнаружение* – проверка присутствия в анализируемом объекте тех или иных основных компонентов, примесей, наличие функциональной группы и т.п.

- *количественный анализ* решает задачу определения содержания (количество и концентрации) того или иного компонента в анализируемом объекте.

Между качественным и количественным анализом нет принципиального различия. Качественный анализ можно рассматривать как количественный с приближенными показаниями.

2.Определение структуры соединения, то есть установление взаимного расположения и связей элементарных составных частей в молекулах (структурный анализ).

3.Обнаружение неоднородностей на поверхности или в объеме твердых тел, распределение элементов в поверхностных слоях осуществляют методом локально-распределительного анализа.

4.Исследование процессов во времени в ходе производственного процесса.

Для решения перечисленных задач разрабатывают различные методы, основанные на зависимости свойств вещества от его состава, и составляют методики анализа. В основе методики анализа лежат принципы аналитических определений.

Принцип анализа определяется явлениями природы, лежащими в основе химического или физического процесса. [5]

Например, весовой метод, в котором количество вещества определяют путем измерения массы, основан на законе всемирного тяготения; титриметрический анализ основан на законе эквивалентов – по количеству продукта реакции можно рассчитывать количество определяемого вещества; либо проводят измерение физических свойств веществ или продуктов их химических реакций. Из физических свойств используют плотность, цвет, электрическую проводимость растворов и веществ.

Химические методы анализа - основаны на измерении энергии химической реакции.

В ходе реакции изменяются параметры, связанные с расходом исходных веществ или образованием продуктов реакции. Эти изменения можно либо наблюдать непосредственно (осадок, газ, цвет), либо измерять такие величины, как расход реагента, массу образующегося продукта, время реакции и т.д.

По *цели* проведения методы химического анализа подразделяют на две группы:

I. Качественный анализ – заключается в обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество.

Методы качественного анализа классифицируются:

1. анализ катионов

2. анализ анионов
3. анализ сложных смесей.

II. Количественный анализ – заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества.

Количественные химические методы классифицируют:

1. *Гравиметрический* (весовой) метод анализа основан на выделении определяемого вещества в чистом виде и его взвешивании.

Гравиметрические методы по способу получения продукта реакции:

а) химиогравиметрические методы основаны на измерении массы продукта химической реакции;

б) электрогравиметрические методы основаны на измерении массы продукта электрохимической реакции; [3]

в) термогравиметрические методы основаны на измерении массы вещества, образующегося при термическом воздействии.

2. *Волюмометрические* методы анализа основаны на измерении объема реагента, израсходованного на взаимодействие с веществом.

Волюмометрические методы в зависимости от агрегатного состояния реагента делят на:

а) газоволюмометрические методы, которые основаны на избирательном поглощении определяемого компонента газовой смеси и измерением объема смеси до и после поглощения;

б) ликвидоволюмометрические (титриметрические или объёмные) методы основаны на измерении объема жидкого реагента, израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом.

В зависимости от типа химической реакции выделяют методы объемного анализа:

- протолитометрия – метод, основанный на протекании реакции нейтрализации;

- редоксометрия – метод, основанный на протекании окислительно-восстановительных реакциях;

- комплексонометрия – метод, основанный на протекании реакции комплексообразования;

- методы осаждения – методы, основанные на протекании реакций образования осадков.

3. *Кинетические* методы анализа основаны на определении зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

Стадии аналитического процесса

Независимо от выбранного метода проведение каждого анализа складывается из следующих стадий:

- 1) отбор пробы (пробоотбор);

- 2) подготовка пробы (пробоподготовка);
- 3) измерение (определение);
- 4) обработка и оценка результатов измерений.

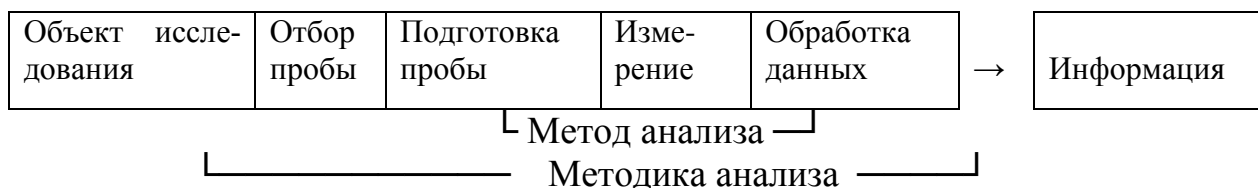


Рис 1. Схематическое изображение аналитического процесса.



1.Отбор проб

Проведение химического анализа начинают с отбора и подготовки пробы к анализу. Следует отметить, что все стадии анализа связаны между собой. Так, тщательно измеренный аналитический сигнал не дает правильной информации о содержании определяемого компонента, если неправильно проведен отбор или подготовка пробы к анализу. Погрешность при отборе пробы часто определяет общую точность определения компонента и делает бессмысленным использование высокоточных методов. В свою очередь отбор и подготовка пробы зависят не только от природы анализи-

руемого объекта, но и от способа измерения аналитического сигнала. Приемы и порядок отбора пробы и ее подготовки настолько важны при проведении химического анализа, что обычно предписываются Государственным стандартом (ГОСТ). [5,10]

Рассмотрим основные правила отбора проб:

- Результат может быть правильным только в том случае, если проба достаточно *представительна*, то есть точно отражает состав материала, из которого она была отобрана. Чем больше материала отобрано для пробы, тем она представительней. Однако с очень большой пробой трудно работать, это увеличивает время анализа и расходы на него. Таким образом, отбирать пробу нужно так, чтобы она была представительной и не очень большой.
- Оптимальная масса пробы обусловлена неоднородностью анализируемого объекта, размером частиц, с которых начинается неоднородность, и требованиями к точности анализа.
- Для обеспечения представительности пробы необходимо обеспечить однородность партии. Если сформировать однородную партию не удастся, то следует использовать расслоение партии на однородные части.
- При отборе проб учитывают агрегатное состояние объекта.
- Должно выполняться условие по единообразию способов отбора проб: случайный отбор, периодический, шахматный, многоступенчатый отбор, отбор «вслепую», систематический отбор.
- Один из факторов, который нужно учитывать при выборе способа отбора пробы – возможность изменения состава объекта и содержания определяемого компонента во времени. Например, переменный состав воды в реке, изменение концентрации компонентов в пищевых продуктах и т.д.

2.Подготовка пробы к анализу



Как правило, главное в этой стадии – это усреднение и растворение пробы.

- Начальную пробу (генеральную) гомогенизируют и усредняют методом квартования до такого количества, которое используется для анализа (лабораторная проба).
- Растворение пробы, сопровождается переводом определяемого компонента в раствор. Различают „мокрое” и „сухое” озоление.

3.Стадия измерения

Энергетическое или вещественное воздействие на пробу приводит к появлению динамических сигналов (изменение окраски, фазовые превращения и т.п.).

На заключительном этапе измерения аналитические сигналы регистрируют тем или иным способом и получают регистрограммы, фотографии, наборы чисел и т.д. Для выражения связи между результатами анализа и измерительными данными используют обычно следующие способы:

- 1) Табличное сопоставление (качественный анализ) – схема хода химического систематического анализа).
- 2) Графическое представление – для решения задач количественного анализа. Это кривые и диаграммы титрования, различные градуировочные графики.
- 3) Функциональные уравнения.

Полученное цифровое значение подставляют в формулу, например, в уравнение титрования:

$$V_1 N_1 = V_2 N_2 ;$$
$$N_1 = V_2 N_2 / V_1$$

4.Оценка результатов измерений

Это заключительная аналитическая стадия, ее осуществляют, рассчитывая случайные и систематические погрешности (ошибки). Установление химического состава вещества относится к метрологическим процедурам, связано это с тем, что в аналитической химии измерение носит не прямой, а косвенный характер, так как измеряется не число химических частиц, а, например, их общая масса, физические свойства, расход реагента и т.д. Кроме того, компоненты химической системы оказывают взаимное влияние, и часто очень сильное, что приводит к искажениям аналитических сигналов. Все это вызывает появление погрешностей при каждом аналитическом определении. [7,8]

Результаты количественного анализа оценивают такими метрологическими характеристиками, как правильность и воспроизводимость.

Если при параллельных опытах получают близкие значения количеств или концентраций определяемого вещества, то такие результаты называют *воспроизводимыми*.

Если полученные значения близки к истинному, то говорят о *правильности* результатов анализа.

Результаты могут быть правильными и воспроизводимыми; воспроизводимыми, но неправильными; неправильными и невоспроизводимыми.

Все усилия химиков-аналитиков направлены на разработку методов и методик анализа, обеспечивающих правильные и воспроизводимые результаты.

- Результат, получаемый при однократном проведении последовательных операций, предусмотренных методикой анализа, называют *единичным определением*.
- *Параллельные определения* – получение нескольких результатов единичных определений для одной пробы в практически одинаковых условиях.

Результат анализа – среднее значение результатов параллельных определений, характеризуется значением границ доверительного интервала (стандартным отклонением), а также воспроизводимостью и правильностью (точностью) анализа.

$$x_{\text{ср}} \pm \varepsilon_p, \quad \Delta = (\%) \text{ (точность анализа)} = \frac{\varepsilon_p \cdot 100}{x_{\text{ср}}}$$

где:

$x_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое значение;

$\varepsilon_p = t_p S_x$ – доверительный интервал;

t_p – коэффициент Стьюдента;

S_x – стандартное отклонение.



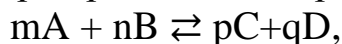
Теоретические основы аналитической химии

Реакции в аналитической химии в большинстве своем обратимы, т.е. протекают в двух взаимно противоположных направлениях. Знак равенства заменяется знаком обратимости (\rightleftharpoons). Слева направо - прямая; справа налево – обратная.

Обратимые реакции приводят к установлению химического равновесия, при котором в реакции присутствуют все вещества. Причиной установления химического равновесия являются выравнивания скоростей прямой и обратной реакции, происходящие вследствие изменения концентраций реагирующих веществ. Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации в единицу времени.

Скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ – *закон действующих масс* (А.Н. Бекетов 1865, Гульберг и Вааге 1867).

Допустим, что в растворе происходит обратимая реакция.



где А,В,С,Д - различные вещества, находящиеся в реакционной смеси,

т,п,р,г – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Скорость прямой реакции пропорциональна концентрациям А и В.

Концентрации реагирующих веществ принято выражать в моль/л и обозначать их, заключая формулы соответствующих веществ в квадратные скобки.

Итак, для прямой реакции можно записать:

$$V_1 = K_1 [A]^m [B]^n,$$

где V_1 – скорость прямой реакции, а K_1 – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции.

Если $[A] = [B] = 1$ моль/л, то $V_1 = K_1$

Следовательно, константой скорости называется скорость, с которой протекает реакция при данных условиях, если $C = 1$ моль/л (или если их произведение равно 1)

Для скорости обратной реакции можно записать:

$$V_2 = K_2 [C]^p [D]^q.$$

По мере течения реакции концентрация А и В убывает, а С и Д возрастает. Следовательно, со временем скорость прямой реакции убывает, а обратной возрастает. В конце концов, они станут равными.

Такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой и является **химическим равновесием**.

В этом случае:

$$V_1 = V_2,$$
$$K_1 C_A^m C_B^n = K_2 C_C^p C_D^q.$$

Условия наступления равновесия определяется уравнением:

$$K_{\text{равн}} = K_1 / K_2 = C_C^p C_D^q / C_A^m C_B^n.$$

Это математическое выражение закона действия масс.

При установившемся равновесии отношение, произведения равновесных концентраций конечных продуктов к произведению концентраций исходных веществ есть величина постоянная при данных температуре и давлении.

Физический смысл константы равновесия ясен из того, что она равна отношению K_1 к K_2 , т.е. показывает во сколько раз скорость прямой реакции (при концентрации равной 1 моль/л и данной температуре) больше обратной реакции.

$K_p = 1$ (\rightleftharpoons равна)

$K_p < 1$ (обратная реакция)

$K_p > 1$ (прямая реакция)

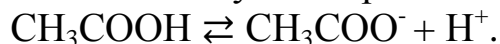
Применение закона действия масс к водным растворам слабых электролитов.

Процесс диссоциации (или ионизации) нельзя рассматривать как чисто физический процесс. Это химическое взаимодействие растворенного вещества с растворителем, ведущее к образованию сольватов или гидратов. Эта мысль была впервые высказана Д.И. Менделеевым и положена в основу его гидратной теории растворов.

После разработки теории электролитической диссоциации С.А. Аррениусом (1859 – 1927) высказано предположение, что в случае растворения электролитов гидратируются ионы. Т.о., было достигнуто объединение теории электролитической диссоциации С.А. Аррениуса с гидратной теорией растворов Д.И. Менделеева.

Процесс ионизации обратим. Гидраты или сольваты противоположно заряженных ионов, сталкиваясь между собой в растворе и испытывая притяжение благодаря наличию у них разноименных зарядов, могут вновь соединяться, образуя сольваты (гидраты) молекул.

Так, например, не учитывая гидратную воду, процесс ионизации CH_3COOH можно представить следующей реакцией:



Как и всякий обратимый процесс, ионизация приводит к химическому равновесию и должна подчиняться закону действия масс.

Следовательно, можно записать:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

Или

$$C_K C_A / C_M = K, \quad (1)$$

где C_K и C_A - концентрации катионов и анионов, а C_M - концентрация неионизированных молекул. Величину K называют константой ионизации электролита. Она характеризует склонность электролита к распаду на ионы. Собственно, это видно из уравнения (1); чем больше K , тем больше должны быть величины C_K и C_A , тем больше электролит ионизирован.

Уравнению можно придать другой вид. В случае бинарного электролита типа CH_3COOH каждая распавшаяся молекула образует один катион и один анион. Если раствор содержит C моль/л кислоты, а степень ионизации ее равна α , число ионизированным может быть равно $C\alpha$ отсюда:

$$C_K = C_A = C\alpha.$$

Концентрацию ионизированных молекул C_M получим, вычитая из общей концентрации ее (C) число распавшихся молей. Она равна:

$$C_M = C - C\alpha = C(1-\alpha)$$

Подставим полученные значения в уравнение (1) получим:

$$\frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = K \quad (2)$$
$$\frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = K$$

Это закон разведения В. Оствальда. Он устанавливает зависимость между степенью ионизации слабого электролита и его концентрацией.

В случае слабого не очень разбавленного электролита величина $1-\alpha$ стремится к 1 и в этом случае можно записать:

$$K \approx C \cdot \alpha^2 \quad (3)$$

Отсюда видно, что степень ионизации должна возрасти с разбавлением раствора.

В таблице 1 приведены данные зависимости степени диссоциации и константы диссоциации от концентрации (для CH_3COOH):

Таблица 1

Концентрация C , моль/л	Степень ионизации α	Константа ионизации $K \cdot 10^{-5}$
0,2	0,00954 (0,954%)	1,82
0,1	0,0136 (1,36%)	1,85
0,01	0,0419 (4,19%)	1,83
0,005	0,0585 (5,85%)	1,82

Из таблицы видно, что если степень ионизации увеличивается с разведением раствора, константа ионизации остается постоянной.

В независимости K от концентрации раствора заключается сущность закона действия масс.

В этом случае многоосновных кислот и оснований в растворе имеется несколько равновесий, отвечающих различным степеням ионизации, каждая из которых характеризуется своей константой.

Пример. Вычислить концентрацию ионов водорода и ионов CH_3COO^- в 0,1М растворе CH_3COOH .

Решение: Напишем уравнение константы ионизации CH_3COOH

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

Обозначим искомую концентрацию H^+ ионов через X и заметим, что по уравнению:



на каждый образующийся H^+ ион появляется CH_3COO^- ион.

Отсюда

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = X \quad ; \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = C - X,$$

где C - общая концентрация в растворе.

Следовательно:

$$X^2 / (C - X) = K_{\text{CH}_3\text{COOH}},$$

т.к. степень ионизации CH_3COOH в не очень разбавленных растворах не очень значительна, то $C - X \approx C$;

$$X \times X / C = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad ; \quad X = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C \times K_{\text{CH}_3\text{COOH}}.$$

Подставляя значения $C = 0,1$ моль/л и $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,78 \times 10^{-5}$ получим:

$$X = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}^-] = \sqrt{10 \times 1.78 \times 10^{-5}} = 30 \times 10^{-3} \text{ г } \times \text{ моль/л}.$$

Если необходимо определить α - степень ионизации, числовые значения K и C подставляются в формулу (3).

$$-5/1,30 \times 10^{-3} \text{ г } \times \text{ моль/л.}$$

$$\sqrt{10}^{-1} = 1,3 \times 10^{-2} = 1,3\%$$

Если концентрация ионов найдена предварительно, то величину α можно вычислить так:

$$\alpha = C_{\text{кон}} / C_{\text{общ}} = [\text{H}^+] / C = 1,3 \times 10^{-3} / 10^{-1} = 1,3 \times 10^{-2} = 1,3\%.$$

Приложение закона действия масс к сильным электролитам (границы применимости закона действия масс).

Концентрация сильных электролитов закону действия масс не подчиняется. Что это означает? Если определить величину α для разных концентраций какого-либо сильного электролита и подставить в уравнения, то полученные значения K окажутся непостоянными.

Следовательно, в отличие от слабых электролитов, сильные электролиты константы диссоциации не имеют. Неподчинение растворов сильных электролитов закону действия масс, находящихся в противоречии с законом С.А. Аррениуса, было объяснено в 1923 Дебаем и Гюккелем.



Согласно теории сильных электролитов в водных растворах они диссоциированы практически нацело. В пользу этого говорит тот факт, что при оптических и спектральных исследованиях не обнаружено неионизированных молекул. Рентгенофазовый анализ также показывает, что в твердом состоянии сильные электролиты имеют не молекулярные, а ионные кристаллические решетки. Это обстоятель-

ство особенно подтверждает гипотезу полной ионизации сильных электролитов в растворе. Действительно, если, например, кристаллы NaCl построены из ионов, а не из молекул, естественно предположить, что при растворении в растворе будет находиться ионы Na^+ и Cl^- , а не молекулы NaCl [2].

Но если это так, то почему же тогда при измерении электропроводности, осмотического давления, понижении температуры замерзания и повышения температуры кипения приводит к заключению о неполной ионизации сильных электролитов в растворе? На этот вопрос *теория Дебая – Гюккеля* отвечает следующим образом:

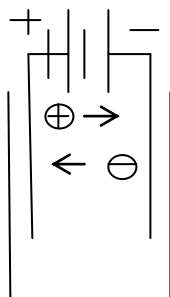
Степень ионизации, которая обычно определяется по электропроводности раствора, зависит не только от количества ионов, но и от скорости движения ионов. Данное количество ионов переносит тем больше электричества, чем быстрее эти ионы движутся.

В случае сильных электролитов нельзя допустить независимость скорости движения от концентрации раствора.

При ионизации сильных электролитов образуется много ионов, которые (обычно в более концентрированном растворе) находятся настолько близко друг к другу, что между ними должны действовать силы электрического притяжения и отталкивания.

Действие этих сил повлечет за собой уменьшение скорости движения ионов тем более сильное, чем ближе ионы находятся друг к другу, т.е. чем больше концентрация раствора.

Благодаря межионным силам каждый ион оказывается окруженным, так называемой, ионной атмосферой, т.е. противоположно заряженными ионами.



Когда на раствор не действуют электрические силы и в нем не происходит диффузия, химические реакции и т.п. процессы, ионная атмосфера симметрична и действующие на данный ион силы взаимно уравниваются. Если же, например, в раствор погрузить электроды, то симметрия будет постоянно нарушаться, так

как ион и его ионная атмосфера будет двигаться в противоположные стороны.

При этом ионы будут подвергаться электрическому торможению, так как каждый ион вырываясь из своей ионной атмосферы, будет попадать в ионную атмосферу другого иона, то есть окружаться другой ионной атмосферой. Поэтому уменьшение подвижности должно быть тем больше, чем плотнее ионная атмосфера, то есть, чем больше концентрация раствора.

Исходя из вышеприведенного теория сильных электролитов приписывает возрастание эквивалентной электропроводности не увеличением степени ионизации, а возрастанием скорости движения ионов, в следствие разряжения ионной атмосферы и уменьшая межионных сил.

Т.о., сущность теории сильных электролитов можно сформулировать кратко в следующем:

1. *Все сильные электролиты диссоциированы практически нацело.*
2. *Существует электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами.*
3. *Ионная атмосфера, которой окружен каждый ион оказывает воздействие на раствор - понижает электропроводность раствора.*

В случае сильных электролитов отношение эквивалентной электропроводности Λ к электропроводности при бесконечном разведении Λ_{∞} не служит мерой действительного распада на ионы, а характеризует влияние межионных сил на способность ионов переносить электричество. Величина α вычисленная на основании электропроводности представляет собой кажущуюся степень ионизации:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty}.$$

В данном случае величина α показывает, что вследствие тормозящего действия межионных сил электролит проводит ток так, как будто бы не все молекулы его распались на ионы, а лишь часть их, равная α .

Более поздними исследованиями было установлено, что допущение 100% ионизации не совсем верно, в растворе сильного электролита присутствуют также и неионизированные молекулы. Однако число их незначительно и в дальнейшем мы ионизацию сильных электролитов принимаем за 100%. Итак, межионные силы понижают электропроводность, влияют на осмотическое давление, на температуры ки-

пения и замерзания растворов, на способность ионов к химическому взаимодействию.

Для оценки этой способности употребляют термин активность (a).

Под активностью понимают ту эффективную кажущуюся концентрацию иона, в соответствии с которой он действует в химических реакциях.

Отношение активности к действительной концентрации иона называется коэффициентом активности (f):

$$a_i = C_i \times f_i$$

$$f_i = a_i / C_i.$$

Понятие коэффициент активности введено Н. Бьеррумом в 1918 г. Для не слишком концентрированных растворов коэффициент активности меньше единицы, $a < C$. Коэффициент активности показывает во сколько раз активность меньше фактической концентрации и учитывает взаимодействие данного иона с окружающей средой. Только в случае бесконечно разбавленных растворов сильных электролитов:

$$f = 1, \quad a = C$$

С увеличением разведения f стремится к единице.

Дальнейшим развитием теории сильных электролитов является закон ионной силы (Ж. Льюис, М. Рендал, 1921) - коэффициент активности данного электролита один и тот же во всех разбавленных растворах, имеющих одинаковую ионную силу.

Опыт также показывает, что в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициент активности большинства ионов, имеющих один и тот же заряд, приблизительно одинаковы.

На самом деле, средние значения коэффициентов активности для различных ионов одинакового заряда отличаются, так как имеет значение радиус соответствующего иона.

Ионная сила (μ) выражается полусуммой произведений концентраций всех присутствующих веществ в растворе ионов на квадрат заряда.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2),$$

где C – концентрация в г-ион/л; Z – заряд иона.

Математическая связь между ионной силой и коэффициентом активности нашли в 1923 г П. Дебай и Е. Гюккель.

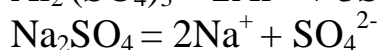
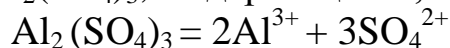
Для разбавленных растворов (0,01 - 0,05M)

$$-\lg f = 0.5 Z^2 \sqrt{\mu}; \quad \mu < 0.01$$

Для более концентрированных (0,1 - 0,5М)

$$- \lg f = 0.5z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}; \quad 0.01 < \mu < 1$$

Пример. Рассчитать активность ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} в 0,05М растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащем 0,006М Na_2SO_4 .



$$a = C \times f$$

$$C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 5 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{Al}} = 2 \times 5 \times 10^{-3} \text{ г-ион/л}$$

$$C_{\text{SO}_4} = 3 \times 5 \times 10^{-3} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

$$C_{\text{SO}_4} = 1 \times 0.6 \times 10^{-2} = 0.6 \times 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

$$\text{Итого: } C_{\text{SO}_4} = 2.1 \times 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

$$C_{\text{Na}} = 2 \times 0.6 \times 10^{-2} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

$$\mu = (1 \times 10^{-2} \times 3^2 + 2.1 \times 10^{-2} \times 2^2 + 1.2 \times 10^{-2} \times 1^2) = 0.093.$$

Из уравнения Дебая - Гюккеля для растворов (0,01-0,05М) найдем:

$$\lg f_i = - 0.5Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}};$$

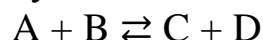
$$\lg f_{\text{Al}} = - 0.5 \times 3^2 \frac{\sqrt{0.093}}{1 + \sqrt{0.093}}; \quad f_{\text{Al}} = 0.083$$

$$\lg f_{\text{SO}_4} = - 0.5 \times 2^2 \frac{\sqrt{0.093}}{1 + \sqrt{0.093}}; \quad f_{\text{SO}_4} = 0.29$$

$$a_{\text{Al}} = C_{\text{Al}} \times f_{\text{Al}} = 10^{-2} \times 0.089 = 8.9 \times 10^{-4}$$

$$a_{\text{SO}_4} = 2.1 \times 10^{-2} \times 0.29 = 6.09 \times 10^{-3}.$$

Из полученных результатов видно, что активности ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} много меньше фактических концентраций их в растворе. Согласно учению об активности в закон действия масс должны входить не концентрации ионов, а их активности. В этом случае в уравнение для константы равновесия следует ввести величины активности:



$$K_a = a_{\text{C}}a_{\text{D}}/a_{\text{A}}a_{\text{B}} = [\text{C}]f_{\text{C}}[\text{D}]f_{\text{D}}/[\text{A}]f_{\text{A}}[\text{B}]f_{\text{B}},$$

где K_a -истинная или термодинамическая константа ионизации. Она зависит от температуры и давления, но не зависит от концентрации ионов.

Для точных расчетов в выражение для константы равновесия надо вводить кроме электростатического коэффициента f еще и коэффициент ν , учитывающие протекание побочных реакций.

$$K_a = a_{C^+} a_{D^-} / a_A a_B = K_C \times (f_C \times f_{D^-}) / (f_A \times f_B) = K_{\text{усл}} (\nu_C \times \nu_{D^-}) / (\nu_A \times \nu_B) (f_C \times f_{D^-}) / (f_A \times f_B).$$

II. Буферные растворы.



Буферные растворы имеют большое значение в аналитической практике. Они позволяют создать в растворах определенное значение рН среды, постоянное во все время протекания реакции. *Буферные растворы представляют собой слабые кислоты или слабые основания с подавленной степенью диссоциации, вследствие добавления к ним их собственных солей.*

Концентрация ионов водорода в буферных растворах, представляющих собой смесь слабой кислоты и ее соли зависит от концентрации кислоты, значения ее константы диссоциации и концентрации соли и тем меньше, чем больше концентрация соли.

Концентрация ионов водорода в буферных растворах, представляющих собой смесь слабого основания и ее соли зависит от концентрации основания, значения константы диссоциации основания, и концентрации соли и тем больше, чем больше концентрация соли.

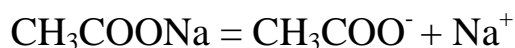
Например, буферные смеси

1. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (ацетатный)
2. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (аммиачный)
3. $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (карбонатный)
4. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (фосфатный).

Сущность буферного действия

При прибавлении к раствору слабого электролита сильного электролита, имеющего с ним общий ион происходит понижение диссоциации слабого электролита.

Поясним это:



Увеличение концентрации ионов CH_3COO^- ведет к понижению степени диссоциации согласно принципу Ла - Шателье.



Свойства буферных растворов

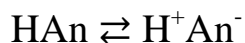
1. Величина значений концентраций ионов H^+ (или величина pH среды) в буферных растворах не изменяется при добавлении к ним умеренного количества сильной кислоты или сильного основания.

2. Величина pH буферных растворов не изменяется при уменьшенном разбавлении.

Значение концентрации ионов водорода и величины pH в буферной смеси, состоящей из слабой кислоты и ее соли.

Пусть у нас имеется смесь, состоящая из слабой кислоты (обозначим ее HAn) и ее соли KtAn.

Кислота и соль диссоциируют по схеме:



Константу диссоциации слабой кислоты можно заменить как:

$$K_{\text{HAn}} = [\text{H}^+][\text{An}^-]/[\text{HAn}] \quad (4)$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAn}}[\text{HAn}]/[\text{An}^-], \quad (5)$$

где $[\text{H}^+] = [\text{An}^-]$ – концентрации диссоциированной части кислоты, $[\text{HAn}]$ – концентрация недиссоциированных молекул.

$$C_{\text{HAn}} = C_{\text{HAn}} - [\text{H}^+].$$

Пока речь шла о слабой кислоте. Будем теперь добавлять к этой кислоте соль KtAn. При этом концентрация ионов An^- увеличивается за счет анионов, образующихся при диссоциации KtAn. Поскольку KtAn сильный электролит и диссоциирует практически полностью,

то концентрация его иона может быть приравнена к концентрации соли, т.е.:

$$[\text{An}^-_{\text{KtAn}}] = C_{\text{KtAn}}.$$

Общая концентрация аниона будет равна:

$$[\text{An}^-] = [\text{An}^-_{\text{KtAn}} + \text{An}^-_{\text{HAn}}], \text{ но}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{An}^-_{\text{HAn}}], \text{ а } [\text{An}^-_{\text{KtAn}}] = C_{\text{KtAn}}, \text{ то } [\text{An}^-] = C_{\text{KtAn}} + [\text{H}^+].$$

Величина $[\text{H}^+] = [\text{An}^-_{\text{HAn}}]$ величина малая и ею можно пренебречь. Подставим полученные значения для $[\text{HAn}][\text{An}^-]$ в уравнение (5), получим:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAn}} C_{\text{HAn}} / C_{\text{KtAn}}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{дис}} - \lg(C_{\text{кислоты}} / C_{\text{соли}}).$$

Прологарифмируем это выражение и поменяем знаки:

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{кислоты}} - \lg(C_{\text{кислоты}} / C_{\text{кислоты}})$$

Аналогичным образом можно получить выражения для смеси, образованной слабым основанием и ее солью сильной кислоты. В этом случае выражение будет иметь следующий вид:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{основания}} C_{\text{основания}} / C_{\text{соли}}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_{\text{основания}} - \lg(C_{\text{основания}} / C_{\text{соли}})$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{основания}} + \lg(C_{\text{основания}} / C_{\text{соли}}).$$

Разберем теперь свойства буферных растворов на примере.

Например: Вычислить pH буферной смеси, состоящий из уксусной кислоты и ацетата натрия $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COONa}] = 1 \text{ моль/л}$.

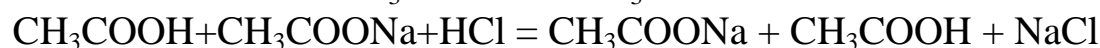
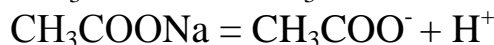
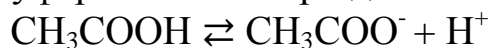
Как изменится pH смеси при добавлении к ней :

- 0,1M HCl
- 0.1M NaOH
- При разбавлении смеси в 100 раз.

1. Вычислить pH данной буферной смеси:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кислоты}} - \lg(C_{\text{кислоты}} / C_{\text{соли}}) = 4,76 - \lg(1/1) = 4,76.$$

2. Вычислить pH буферной смеси при добавлении 0,1M HCl



$$\text{pH} = 4.76 - \lg(1.1/0.9) = 4.64.$$

3. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$



$$\text{pH} = 4.76 - \lg(0.9/1.1) = 4.673.$$

4. При разбавлении в 100 раз pH не изменяется, так как не изменяется отношение C_{HAn}/C_{KtAn} .

Понятие буферной емкости

Таким образом, можно констатировать, что буферные смеси способны сохранять постоянное значение pH среды. Величина pH будет зависеть от качественного состава буферной смеси и количества добавленной к буферной смеси кислоты или сильного основания.

Буферной емкостью раствора называют число молей сильной кислоты или сильного основания, которое будет добавленным к буферной смеси, меняет величину pH более чем на единицу.

Буферная емкость зависит от концентрации и тем выше, чем выше концентрации компонентов данной смеси.

III. Равновесия в гетерогенных системах

Одной из важнейших операций в химическом анализе является выделение осадков из растворов. В химическом анализе широко применяются обменные реакции, сопровождающиеся образованием осадка.



При растворении какого-либо вещества в воде одновременно протекают два противоположно направленных процесса, например:

Когда раствор не насыщен, то процесс растворения количественно преобладает над процессом осаждения. В пересыщен-

ном растворе наблюдается обратное явление. В насыщенном растворе, останавливается состояние динамического равновесия.

При установившемся равновесии в единицу времени столько же ионов Ag^+ и Cl^- переходит в осадок, сколько их переходит в раствор с поверхности осадка.

Согласно закону действия масс можно записать:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{AgCl}} [\text{AgCl}] = \text{const},$$

где $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ – равновесная концентрация Ag^+ и Cl^-

$[\text{AgCl}]$ – концентрация вещества в твердой среде

В гомогенных системах столкновения между элементарными частицами происходит во всей массе вещества. В гетерогенных системах столкновение между элементарными частицами растворенного вещества и твердого вещества происходит лишь на поверхности раздела фаз и, независимо от количества твердого вещества, его концентрация постоянна и не влияет на скорость реакции.

Произведение концентрации ионов малорастворимого электролита в его насыщенном водном растворе называется произведением растворимости и обозначают знаком ПР с индексом элемента. Например, $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{ПР}_{\text{AgCl}}$

В общем виде для бинарного электролита:

$$[\text{Kt}][\text{An}] = \text{ПР}_{\text{KtAn}} = \text{const}$$

При установившемся равновесии в насыщенном водном растворе малорастворимого электролита при данной температуре и давлении, независимо от изменения концентраций отдельных ионов, значение остается постоянным.

В общем виде для малорастворимого электролита Kt_aAn_b ПР выражается уравнением:

$$\text{ПР}_{\text{KtaAnb}} = [\text{Kt}]^a [\text{An}]^b = \text{const},$$

где $[\text{Kt}]$ и $[\text{An}]$ – равновесные концентрации катионов и анионов, образовавшиеся при электролитической диссоциации Kt_aAn_b , а и b – коэффициенты, показывающие количество ионов, образованных в результате диссоциации одной молекулы.

Например:

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

В ненасыщенном растворе ионное произведение меньше ПР; в перенасыщенном больше ПР; в насыщенном равно ПР.

В соответствии с этим идет либо растворение, либо кристаллизация (образуется осадок).

Произведение растворимости

Правило ПР неоднократно подвергалось уточнению. Оказалось, что в ряде случаев его применять нельзя.

Правило ПР можно применять лишь тогда, когда активность (а), проявляющая себя в химических процессах в качестве действующей массы, равна концентрации (С) находящуюся в растворе вещества. Практически, в сильно разбавленных растворах значение активности равно равновесным концентрациям. Тем не менее, правило не имеет общего характера. Наблюдающиеся отклонения обусловлены непостоянством произведения равновесных концентраций; отклонения тем больше, чем больше заряд ионов. Физический смысл явления заключается в том, что частицы, переходящие в раствор с поверхности твердого вещества, способны не только к обратному осаждению на поверхность твердой фазы (устанавливается динамическое равновесие), но и склонны к ассоциации в более сложные компоненты и к взаимодействию с растворителем, т.е. к образованию сольватов (в водных растворах гидратов). Поэтому не все молекулы и ионы, находящиеся в жидкой фазе, ведут себя одинаково. Это приводит к отклонению от постоянства произведения обычных концентраций и вызывает необходимость введения понятия произведения активности ПА.

Для электролита $K_t A_n$ можно записать:

$$a_{K_t} \times a_{A_n} = PA_{K_t A_n}$$

Произведение активности есть величина постоянная при данной температуре для насыщенных водных растворов малорастворимых солей.

При решении различных задач следует иметь в виду, что для малорастворимых соединений $ПР < n \times 10^{-7}$ коэффициент активности можно не учитывать и $ПР = ПА$.

Если $ПР > n \times 10^{-7}$ нужно принимать во внимание коэффициент активности.

ПР и ПА зависит только от температуры.

Приложение правила ПР в химическом анализе

Значения ПР и ПА для малорастворимых вычислены и представлены в виде таблиц в справочниках.

Осадок любого малорастворимого электролита образуется в том случае, если концентрация ионов превышает его ПР

$$a_{Kt} \times a_{An} > \text{ПР}$$

$$[Kt^+][An^-] > \text{ПР}.$$

Пример. Определить путем расчета выпадет ли осадок $BaSO_4$ при смешивании раствора H_2SO_4 $C = 0.1$ моль/л с равным объемом $BaCl_2$ $C = 0.01$ моль/л.

$$\text{ПР}_{BaSO_4} = 0,57 \times 10^{-10}$$

$$[Ba^{2+}] = ? \quad [SO_4^{2-}] = ?$$

После разбавления:

$$C_{SO_4} = 0,1/2 \times 0,05 \text{ г-ион/л}; \quad C_{Ba} = 0,01/2 \times 0,005 \text{ г-ион/л}.$$

$$[SO_4^{2-}][Ba^{2+}] = 0,05 \times 0,005 = 2,5 \times 10^{-4} > 0,57 \times 10^{-10}.$$

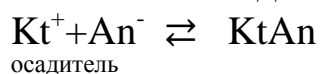
Вывод: выпадает осадок.

Влияние различных факторов на полноту осаждения

При осаждении, для достижения полноты осаждения, берут некоторый избыток осадителя, т.е. берут больше, чем требуется по стехиометрии.

Расчет концентраций иона-осадителя, обеспечивающего :

- Начало осаждения:



$$[Kt][An] > \text{ПР}_{KtAn} \qquad [An^-] = \frac{\text{ПР}_{KtAn}}{[Kt]}$$

Рассчитать C_{SO_4} , которое обеспечивает осаждение $BaSO_4$ из раствора, содержащего $BaCl_2$ $C = 0.01$ моль/л.

$$[Ba^{2+}] = 0.01 \text{ моль/л}$$

$$[SO_4^{2-}] = \text{ПР}_{BaSO_4} / [Ba^{2+}] = 0,057 \times 10^{-10} / 10^{-2} = 0,057 \times 10^{-8}$$

- Конец осаждения:

$$[An^-] > \text{ПР}_{KtAn} / 10^{-6}$$

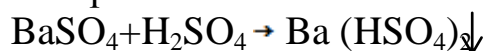
ион осадитель

10^{-6} - остаточная концентрация осаждаемого иона

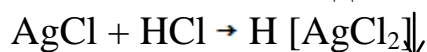
$$[SO_4^{2-}] > \text{ПР} / 10^{-6} = 0,57 \times 10^{-10} / 10^{-6} = 0,57 \times 10^{-4} \text{ г-ион/л}$$

Если избыток осадителя превысит 1,5 ПР то возможно увеличение растворимости вследствие побочных реакций :

1. Образование кислых солей:



2. Комплексное соединение:



3. За счет окислительно-восстановительной реакции

Обычно значение $ПР$ вычисляют по данным растворимости (P) найденным экспериментальным путем. И, наоборот, зная $ПР$ можно вычислить растворимость соединения, пользуясь соответствующими формулами. Для бинарного электролита, например, $BaSO_4$:

$$P_{BaSO_4} = \sqrt{ПР_{BaSO_4}}.$$

В общем виде:

$$P_{KtAn} = [Kt] = [An] = \sqrt{ПР_{KtAn}}.$$

Для электролитов типа $Ag_2C_2O_4$:

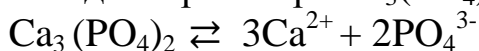
$$P_{Kt2An} = \frac{[Kt]}{2} = [An] = \sqrt[3]{\frac{ПР}{4}} \text{ и т.д.}$$

В общем виде:

$$P_{KtaAnb} = \sqrt[a+b]{\frac{ПР}{a^a \times b^b}}.$$

Пример: вычислить растворимость $Ca_3(PO_4)_2$ при 25 С.

В водном растворе $Ca_3(PO_4)_2$ диссоциирует



Следовательно, трем катионам Ca^{2+} соответствуют два аниона PO_4^{3-} .

$$ПР_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = 3,0 \times 10^{-33}$$

$$P_{Ca_3(PO_4)_2} = \sqrt[3+2]{\frac{ПР}{3^3 \times 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{3 \times 10^{-33}}{108}} = 1,2 \times 10^{-7} \text{ моль/л.} \quad \text{Рас-}$$

творимость выражается в г/л, г-моль/л. Перевод:

$$P, \text{ г/л} = P, \text{ г-моль/л} \times M$$

$$P, \text{ г-моль/л} = P, \text{ г/л} \times M$$

Различают однотипные и разнотипные осадки. Однотипные состоят из одинакового числа ионов, разнотипные - разного. Для однотипных осадков, сравнивая значение $ПР$, можно ответить на вопрос какой из них более или менее растворим. Для разнотипных осадков, для ответа на этот вопрос, необходимо рассчитывать растворимость.

Влияние различных факторов на растворимость осадков

1. Растворимость зависит от температуры раствора и $ПР$, изменяющегося в зависимости от выбранного растворителя.

2. Растворимость осадка при добавлении избытка осадителя уменьшается.

3. Растворимость малорастворимых электролитов зависит от присутствия других малорастворимых электролитов, не имеющих с ними общих ионов, и, часто в присутствии их, увеличивается (солевой эффект).

4. На растворимость осадков сильное влияние оказывает присутствие кислот, оснований, комплексообразующих реагентов.

Пример: Вычислить растворимость AgCl в насыщенном растворе которого прибавлено AgNO_3 $C_{\text{AgNO}_3} = 0.001$ моль/л.

Решение: В H_2O :



$$PP_{\text{AgCl}} = 0,57 \times 10^{-10}$$

$$P_{\text{AgCl}} = \sqrt{PP} = \sqrt{0,57 \times 10^{-10}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

В $0,001\text{AgNO}_3$:

$$[\text{Ag}^+]_{10^{-5}} = [\text{Ag}^+]_{10^{-3}} + [\text{Ag}^+]_{10^{-3}}$$

пренебрегаем

из раствора

$$P_{\text{AgCl}} = PP / [\text{Ag}^+] = 0,57 \times 10^{-10} / 10^{-3} = 0,57 \times 10^{-7}.$$

Сравнивая с предыдущим видно, что растворимость в AgNO_3 ($0,001\text{M}$) в 76 раз меньше чем в воде.

Влияние на растворимость осадка другого сильного электролита не имеющего с осадком одноименного иона.

Растворимость малорастворимого электролита в присутствии хорошо растворимого электролита не содержащего одноименного иона с осадком увеличивается. Силы межионного взаимодействия возрастают. Это явление носит название «солевого эффекта».

Связано это с увеличением концентрации ионов в растворе. В результате увеличивается ионная сила, а коэффициент активности уменьшается.

Например, растворимость CaSO_4 , BaSO_4 , SiSO_4 увеличивается от прибавления KCl , NaNO_3 , KNO_3 .

Пример: вычислить растворимость CaSO_4 в воде и $0,1\text{M}$ растворе NaCl .

В H_2O :

$$P = \sqrt{6,26 \times 10^{-5}} = 7,9 \times 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

В $0,1\text{M NaCl}$ ($\mu = 0,1$ $f = 0.33$)

$$P = \sqrt{6,26 \times 10^{-5} / 0,33} = 2,4 \times 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

IV. Гравиметрический (весовой) анализ.

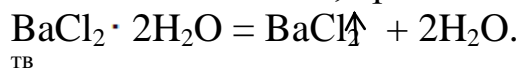


Весы аналитические

Сущность. Основные понятия.

Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества.

В ходе анализа определяемое вещество или отгоняется в виде какого-либо соединения (метод отгонки), либо осаждается в виде малорастворимого соединения (метод осаждения). Методом отгонки определяют, например, содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах, если вещество в результате нагрева не претерпевает других химических изменений, кроме выделения воды:

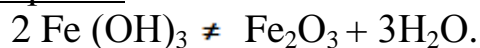


ТВ

Методы осаждения применяются более часто и их практическое значение несравненно выше.

Осаждение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется осаждаемой формой (BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Соединение, в виде которого производят взвешивание, называется гравиметрической формой.



Гравиметрическая форма может отличаться по составу от осаждаемой.

Гравиметрической форме осаждения предъявляются следующие основные требования:

1. Осадок должен быть малорастворим, т.е. осаждение должно быть достаточно полным на уровне 1×10^{-4} г (точность взвешивания).

2. Полученный осадок должен быть чистым и легко фильтроваться.

Решающее влияние на полноту осаждения и свойство осадка оказывают: концентрация (количество) осадителя, температура, концентрация посторонних примесей.

Концентрацию осадителя и полноту осаждения мы рассмотрели в предыдущем материале, касающемся равновесия раствор-твердая фаза, что же касается ПР, то это значение зависит от температуры. Процесс растворения малорастворимой соли, как правило, эндотермичен, т.е. $\Delta H > 0$ и, следовательно, $\frac{d \ln \text{ПР}}{dT} > 0$ с ростом температуры

растворимость растет. Отсюда следует, что полнота осаждения низкая. Температура является благоприятным фактором. Однако, при низких значениях ПР влияние температуры оказывается практически несущественным. Таким образом, для полноты осаждения необходим избыток осадителя и нежелательны посторонние электролиты, влияющие на коэффициент активности. Образование незагрязненных крупнокристаллических осадков является необходимым условием получения точных результатов. Крупнокристаллические осадки получаются более чистыми, имеют менее развитую поверхность и поэтому сорбируют меньше примесей, легко фильтруются. Поэтому необходимо предусмотреть условия, при которых образуются крупнокристаллические осадки. На размер кристаллов оказывает влияние относительные скорости двух процессов - зародышеобразование и рост кристаллов. Скорость образования зародышей определяется величиной относительного пересыщения (ОП):

$$\text{ОП} = \frac{Q - S}{S},$$

где Q – концентрация осаждаемого иона; S – его растворимость.

Чем больше пересыщение, тем больше скорость зародышеобразование, тем мельче будут образовавшиеся кристаллы. Для уменьшения числа зародышей необходимо исследуемый раствор разбавить и подогреть при этом Q уменьшится, а S – растёт. Можно также ввести соли аммония или подкислить раствор.

Основными причинами, вызывающими загрязнение осадка является адгезия и окклюзия.

Для уменьшения загрязнения, за счет осаждения, часто применяют настаивание – «старение» осадка. При «старении» происходит рекристаллизация.

Наиболее радикальным средством является переосаждение (перекристаллизация).

Осадки на фильтре промывают небольшими количествами промывной жидкости. В качестве промывной жидкости используют соли аммония, растворы аммиака, азотной кислоты.

Расчеты в гравиметрическом анализе.

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы незначительным фактором пересчет (F):

$$F = \frac{M(X)}{M(MX)}, \quad X = m \cdot F,$$

где X - определяемый компонент, m - гравиметрическая форма.

При вычислении фактора пересчета необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в химических формулах определяемого вещества и гравиметрической формы, с тем чтобы число атомов определяемого компонента в числителе и в знаменателе дроби было одинаково, так, например, для $Mg_2P_2O_7$:

$$F_{Mg} = \frac{\text{А.м. } 2Mg}{\text{М.м. } Mg_2P_2O_7}.$$

Для $Ca_3(PO_4)_2$:

$$F_{Ca} = \frac{\text{А.м. } 3Ca}{\text{М.м. } Ca_3(PO_4)_2}.$$

Задача: Вычислить массовую долю в % Co в сплаве если из образца массой 0,21г после осаждения Co α -нитрозо- β -нафтолом получили прокаленный осадок массой 0,1012 г Co_3O_4 . Находим F :

$$F = \frac{3 \times 58.9}{3 \times 58.9 + 4 \times 16} = \frac{176.7}{240.7} = 0.734$$

$$X_{\text{Co}} = F \cdot m = 0.734 \cdot 0.1012 = 0.07439$$

$$\% \text{Co в сплаве} = 0.0739 / 0.21 \times 100\% = 35.7\%$$

V. Титриметрический (объемный) анализ



Название „титриметрические” связано со словом титр, обозначающим концентрацию раствора (масса вещества в 1 см³ раствора). Ранее более распространенным было название объемные методы анализа. Сейчас под объемным анализом понимают совокупность методов анализа, основанных на измерении объема жидкой, газовой или твердой фаз.

Определение и классификация методов объёмного анализа

Титриметрический (объёмный) метод анализа основан на регистрации объёма реагента, расходуемого на реакцию с определяемым веществом.

Титриметрический анализ – метод определения количества вещества путем точного измерения объема растворов веществ, вступающих между собой в реакцию.

Титр – количество г. вещества содержащегося в 1 мл. раствора или эквивалентное определяемому веществу. Например, если титр H_2SO_4 равен 0,0049 г/мл, это значит, что каждый мл раствора содержит 0,0049 г. серной кислоты.

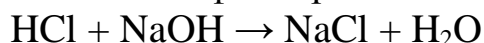


Раствор, титр которого известен, называется титрованным. *Титрование* – процесс добавления к исследуемому раствору или его аликвотной части эквивалентного количества титрованного раствора. При

этом используются стандартные растворы – *фиксаналы* – растворы с точной концентрацией вещества (Na_2CO_3 , HCl).

Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям:

- 1) высокая скорость реакции;
- 2) реакция должна протекать до конца;
- 3) реакция должна быть высоко стехиометричной;
- 4) иметь удобный метод фиксирования конца реакции.



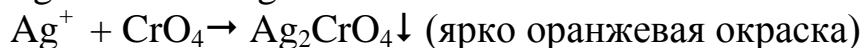
Главная задача титриметрического анализа – не только использовать раствор точно известной концентрации (фиксанал), но и правильно определить точку эквивалентности.

Существует несколько способов зафиксировать точку эквивалентности:

а) По собственной окраске ионов определяемого элемента, например марганца в виде аниона MnO_4^-

б) По веществу-свидетелю

Пример: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$



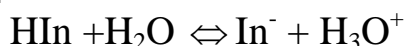
В колбу, где требуется определить ион хлора, добавляют небольшое количество соли K_2CrO_4 (свидетель). Затем из бюретки постепенно добавляют исследуемое вещество, при этом первыми в реакцию вступают ионы хлора и образуется белый осадок (AgCl), т. е. $\text{ПР}_{\text{AgCl}} \ll \text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$.

Таким образом, лишняя капля нитрата серебра даст ярко оранжевую окраску, т. к. весь хлор уже прореагировал.

в) С помощью индикаторов: например, при реакции нейтрализации используют кислотно-щелочные индикаторы: лакмус, фенолфталеин, метил оранж – органические соединения изменяющие окраску при переходе от кислой к щелочной среде.

Индикаторы – органические красители, которые меняют свою окраску при изменении кислотности среды.

Схематически (опуская промежуточные формы) равновесие индикатора можно представить как кислотно-основную реакцию



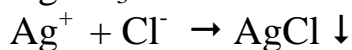
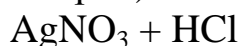
На область перехода окраски индикатора (положение и интервал) влияют все факторы, от которых зависит константа равнове-

сия (ионная сила, температура, посторонние вещества, растворитель), а также индикатора.

Классификация методов титриметрического анализа.

1) кислотно-основное титрование (нейтрализация): этим методом определяют количество кислоты или щёлочи в анализируемом растворе;

2) осаждение и комплексообразование (аргентометрия, комплексонометрия)



3) окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия):

а) перманганатометрия (KMnO_4);

б) йодометрия (I_2);

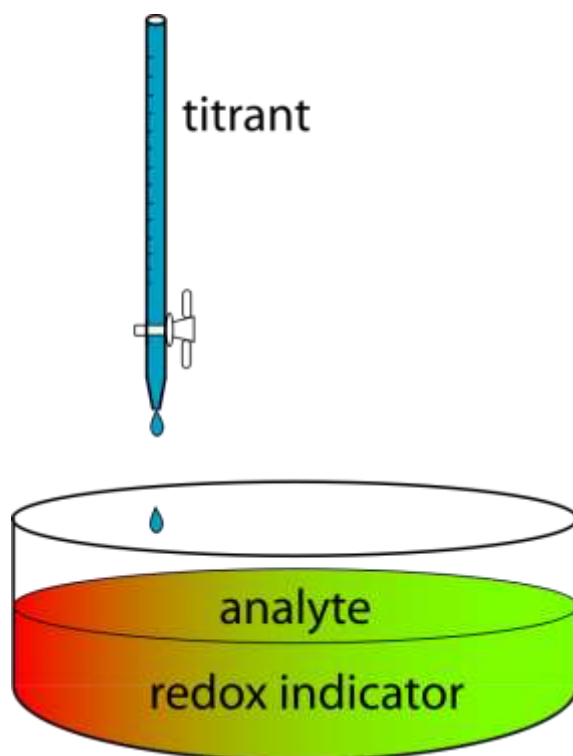
в) броматометрия (KBrO_3);

г) дихроматометрия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);

д) цериметрия ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$);

е) ванадометрия (NH_4VO_3);

ж) титанометрия (TiCl_3) и т.д.



Способы титрования.

1. прямое титрование. При *прямом титровании* титрант непосредственно добавляют к титруемому веществу. Такой способ применим только при выполнении всех требований, перечисленных выше.
2. обратное титрование (с избытком), используется при медленно протекающей реакции. Если скорость реакции мала, или не удастся подобрать индикатор, или наблюдаются побочные эффекты, например потери определяемого вещества вследствие летучести, можно использовать прием *обратного титрования*: добавить к определяемому веществу заведомый избыток титранта T_1 , довести реакцию до конца, а затем найти количество непрореагировавшего титранта титрованием его другим реагентом T_2 с концентрацией c_2 . Очевидно, что на определяемое вещество затрачивается количество титранта T_1 , равное разности $c_{T1} V_{T1} - c_{T2} V_{T2}$.
3. Титрование по замещению. Используется реагент, вступающий в реакцию замещения с исследуемым компонентом. Титрант реагирует с продуктом реакции замещения. Расчет концентрации определяемого вещества аналогичен расчету при прямом титровании.



Очень важным вопросом является способы выражения концентрации раствора.

Молярные растворы – моль/л

1M_{р-р} – в 1 литре находится 1 г/моль вещества

Нормальные растворы (раствор должен содержать в 1 л заданное число эквивалентных масс).

Химическим эквивалентом называется количество вещества эквивалентное одному г атома водорода.

Титр Т $T = \frac{m_{\text{вещ-ва}}}{1000}$ [г/мл]

Основные уравнения для титриметрического анализа

$$N_1 V_1 = N_x V_x,$$

где N_1 – нормальность титранта

V_1 – количество раствора, которое вылили из бюретки для химической реакции

$N_x V_x$ – характеристика искомого вещества

$$N_x = \frac{N_1 V_1}{V_x}$$

$$\%_{\text{вещ-ва}} = \frac{T_{\text{опр.}} \cdot V_x}{a} \cdot 100\%$$

a – навеска анализируемого вещества

Титриметрические методы анализа подразделяют по типу реакции, лежащей в основе метода на три большие группы.

Метод кислотно - основного титрования

Основным уравнением процесса нейтрализации в водных растворах является взаимодействие ионов гидроксония (или водорода) с ионами гидроксила, сопровождающиеся образованием слабо диссоциированных молекул воды.



Методы нейтрализации позволяют количественно определить кислоты (с помощью титрованных растворов щелочей), основания (с помощью титрованных растворов кислот) и другие вещества, реагирующие в стехиометрических соотношениях с кислотами и основаниями в водных растворах (например, соли аммония, реагирующие со щелочами; карбонаты, реагирующие с кислотами и т.п.). Применяя специальные приемы титрования, методами нейтрализации можно определить содержание многих солей, дифференцированно (раз-

дельно титровать смеси сильных, слабых и очень слабых кислот, а также смеси оснований и солей в неводных растворах).

Техника определения состоит в том, что к определенному количеству раствора основания или кислоты постепенно приливают титрованный раствор кислоты или основания до наступления точки эквивалентности.

Вывод. Следовательно, сущность метода нейтрализации заключается в определении весового или процентного содержания кислот, оснований и солей, имеющих вследствие гидролиза кислую или щелочную среду путем титрования этих веществ стандартными растворами сильной кислоты или сильного основания до момента наступления эквивалентной точки. Для определения эквивалентной точки в титриметрическом анализе используются индикаторы.



Индикаторами называются вещества, которые дают возможность, с известной степенью достоверности, установить точку эквивалентности.

В зависимости от типа используемой реакции при титровании индикаторы подразделяют на следующие группы.

- Кисотно-основные индикаторы, реагирующие на изменение рН среды (фенолфталеин, метилоранж др.)
- Окислительно - восстановительные индикаторы, реагирующие на изменение окислительно - восстановительного потенциала системы (дифениламин, фенилантраниловя кислота и т.п.)

- Комплексонометрические индикаторы, реагирующие на изменение константы устойчивости комплексов (эриохромчерный, ксилиноловый оранжевый, мурексид т.п.).

- Адсорбционные индикаторы, реагирующие на изменение концентрации ионов, осаждаемых в виде малорастворимых соединений (флюоресцин, эозин).

Известны также радиоактивные, люминесцентные, хемилюминесцентные и флотационные индикаторы.



Металлоиндикаторы (металлохромные индикаторы) используют в комплексометрическом титровании. Это красители, которые образуют с ионами металлов (M^{n+}) окрашенные комплексы $MInd$, менее стойкие, чем комплекс того же металла с ЭДТА. Краситель и его комплекс различаются по окраске. Интервал перехода окраски определяется в зависимости от константы устойчивости комплекса как $pX = pK_{yc} \pm 1$. Изменение окраски происходит в тот момент, когда при титровании ЭДТА комплекс индикатора с металлом полностью разрушается, замещаясь более прочным комплексом металла с титрантом, и раствор приобретает окраску свободного индикатора.

Наиболее распространенными металлоиндикаторами являются эриохром черный Т (кислотный хромоген черный специальный или хромоген специальный ЕТ—00) и мурексид.

Осадительные индикаторы. По достижении точки эквивалентности основной реакции титрования начинается вторичная — выпадение осадка, образуемого индикатором с титрантом. Например, при осадительном титровании галогенидов (Cl^- , Br^-) по методу Мора индикатором служит K_2CrO_4 . Хромат-ионы образуют с титрантом AgNO_3 осадок кирпично-красного цвета Ag_2CrO_4 свидетельствующий об окончании реакции между галогенидом и AgNO_3 .

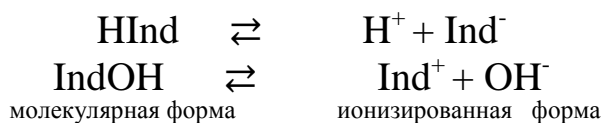
Адсорбционные индикаторы отличаются от всех описанных тем, что изменение окраски происходит на поверхности коллоидно-дисперсной фазы. Такая фаза в процессе титрования адсорбирует ионы, находящиеся в растворе в избытке, заряжаясь положительно (при адсорбции катионов) или отрицательно (при адсорбции анионов). Присутствующие в растворе молекулы красителя-индикатора могут адсорбироваться под действием электростатических сил на заряженной поверхности осадка. При этом осуществляется деформация электронной системы молекулы и появляется определенная окраска. В точке эквивалентности происходит перезарядка поверхности осадка, определяемая избытком ионов титранта; при этом изменение заряда приводит к новой деформации электронной системы индикатора и его цвет меняется, что и указывает на окончание основной реакции.

Адсорбционные индикаторы применяются обычно при титровании по методу осаждения. Они действуют в определенном интервале значений pH и чувствительны к присутствию в растворе посторонних ионов.

Специфические индикаторы реагируют только с данным веществом. Например, в йодометрии специфический индикатор — крахмал; он образует с йодом смешанные адсорбционные и комплексные соединения (клатраты) ярко-синего цвета. Специфический индикатор на Fe^{3+} — роданид аммония, образующий с этими ионами комплексные соединения красной окраски. Таких индикаторов известно не много, но химики проводят постоянную работу по их изысканию и синтезированию. Синтез часто идет в направлении использования смешанных индикаторов, которые или содержат действующий реагент и индифферентный краситель, сужающий интервал перехода окраски индикатора и изменяющий его окраску, или представляют собой смесь нескольких индикаторов с совпадающими интервалами переходов.

Основные положения теории кислотно - основных индикаторов.

Индикаторы, применяемые в методе нейтрализации представляют собой органические вещества; это слабые электролиты обладающие кислотными или основными свойствами:



Индикаторы, применяемые в методе нейтрализации, являются обратимыми кислотно-основными свойствами. Окраски молекулярных форм этих индикаторов отличаются от окрасок ионизированных форм.

Кислотно - основные индикаторы меняют свою окраску при действии кислот и оснований. Это изменение окраски зависит от степени изменения концентрации ионов водорода или pH раствора.

Существует различные теории индикаторов, каждая из которых по-своему объясняет поведение кислотно-основных индикаторов в реальных средах.

ОКРАСКА ИНДИКАТОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ			
индикатор	СРЕДА		
	кислотная	нейтральная	щелочная
фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	розовый
лакмус	красный	фиолетовый	синий
метилоранж	розовый	оранжевый	желтый
универсальный индикатор	кислотная	нейтральная	щелочная

Ионная теория индикаторов

В связи с тем, что кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты или основания, любой такого рода индикатор диссоциирует в раствор согласно уравнению:



Окраска раствора, в котором индикатор находится в молекулярном виде отличается от окраски раствора, в котором индикатор в ионизированном виде.

Если равновесие реакции сдвинуто вправо, то в растворе преобладает окраска, характерная для ионизированной формы и наоборот.

Например. В нейтральном растворе фенолфталеина - слабой кислоты ($pK=9,2$) равновесие сдвинуто влево и преобладает молекулярная форма.

При известном соотношении количеств молекулярной и ионной форм индикатора раствор может иметь промежуточную окраску, вызванную смешением двух различных цветов молекулярной и ионной форм индикатора.



Согласно ионной теории индикаторов, предложенной Освальдом, все цветные индикаторы, применяемые в методе нейтрализации являются слабыми органическими кислотами или основаниями, специфически реагирующие на ионы водорода и гидроксиды

Константа электролитической диссоциации индикатора выражается формулой: $K_{\text{инд}} = [\text{H}^+][\text{Ind}^-] / [\text{HInd}]$,

так как $K_{\text{инд}}$ величина постоянная, прибавление к раствору кислоты ведет к увеличению $[\text{H}^+]$ и $[\text{HInd}]$ и уменьшению $[\text{Ind}^-]$, т.е. к усилению окраски, свойственной молекулярной форме. Прибавление к раствору щелочи вызывает обратное действие.

Таким образом, переход окраски индикатора происходит под влиянием H^+ и OH^- ионов т.е. зависит от pH раствора.

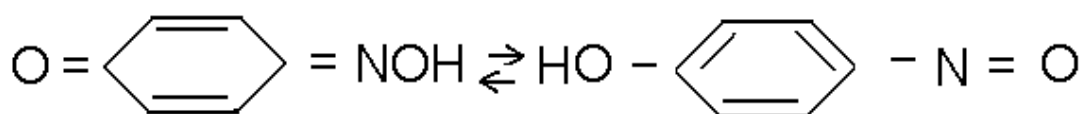
Чем более слабой кислотой является индикатор, т.е. чем меньше его K_{HInd} (или чем больше $\text{p}K_{\text{инд}}$) тем при более высоком значении pH он изменяет свой цвет. Другими словами, окраска кислотно-основных индикаторов зависит от их кислотной силы.

Хромофорная теория индикаторов

Поведение индикаторов, объясняемое ионной теорией дополняется хромофорной теорией, согласно которой изменение окраски индикаторов связано с изменением структуры их молекул, внутримолекулярной перегруппировкой вызываемой действием H^+ или OH^- ионов.

По хромофорной теории в процессе изменения pH раствора меняется строение молекул кислотно-основных индикаторов. Это явление обуславливается бензоидно - хиноидной таутомерией.

Простейшим случаем бензоидно - хиноидной таутомерией является таутомерия монооксима хинона (I), который по элементарному составу тождественен нитрозофенолу (II):



I - желтый

II - зеленый

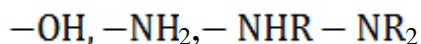
Обе формулы представляют собой одно и тоже химическое соединение в различных таутомерных формах. Подобные таутомерные превращения наблюдаются и в растворах кислотно-основных индикаторов. Различные таутомерные формы индикаторов имеют различную окраску растворов, меняющуюся при действии кислот и оснований.

Таким образом, индикаторные свойства кислотно-основных индикаторов обусловлены существованием таутомерных превращений между бензоидной и хиноидной структурами.

Цветность органических соединений обуславливается не только хиноидной структурой молекул, но и присутствием в них атомных группировок, называемых хромофорными группами



При введении в молекулы органических веществ, содержащих хромофорные группы ауксохромных групп:



происходит углубление цвета окрашенного вещества. Таким образом, изменение окраски индикатора происходит в том случае, когда проявляются или исчезают хромофорные группы и когда вместо одних хромофорных групп появляются другие.

Ионно-хромофорная теория

Согласно, дополняющих друг друга ионной и хромофорной теорий, в растворах кислотно-основных индикаторов одновременно имеют место и равновесия, обуславливаемые диссоциацией молекул, и равновесия, связанные с внутримолекулярными перегруппировками одних форм индикатора в другие, отличающиеся различным строением. Поэтому обе теории слились в общую, согласно которой изменение цвета кислотно-основного индикатора, происходящее вследствие последовательного присоединения органических соединений ионов H^+ при действии кислот или отнятии ионов H^+ при действии щелочей, связано со смещением ионных равновесий индикаторов, сопровождающихся одновременным изменением их структуры.



Интервал перехода окраски индикатора.

Область значений рН, в которой становится видимым изменение цвет индикатора, называют интервалом перехода его окраски.

Оптимальное значение рН, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, называемого показателем титрования (*pT*).

Цвет водного раствора индикатора определяется соотношением, его молекулярной и ионной форм, отличающихся различной окраской и зависит от $[H^+]$.

Зная константу ионизации индикатора можно рассчитать область значений рН, в которой изменение окраски индикатора наблюдается визуально.

$$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$$

$$K_{инд} = [H^+] [Ind^-] / [HInd]$$

$$[H^+] = K_{инд} [HInd] / [Ind^-].$$

Прологарифмируем последнее выражение и поменяем знаки на противоположные.

$$-lg[H^+] = -lgK_{инд} - lg[HInd] / [Ind^-]$$

$$pH = pK_{инд} - lg[HInd] / [Ind^-]$$

Опытным путем найдено, что наблюдаемое изменение цвета появляется в том случае, когда соотношение различных форм индикатора становится равным 1:10 или 10:1. Следовательно, интервал перехода окраски индикатора:

$$pH = pK_{инд} \pm 1$$

Пользуясь этой формулой можно рассчитать интервал перехода любого индикатора (Табл.2).

Таблица 2

Индикатор	$K_{инд}$	$pK_{инд}$	Интервал перехода	pT
Метилоранж	$4,6 \times 10^{-4}$	3,46	3,1 - 4,4	4
Метилрот	$1,05 \times 10^{-5}$	5,00	4,4 - 6,2	5,5
Фенолфталеин	8×10^{-10}	9,0	8,8 - 10	9
Фенолрот	10^{-7}	7,0	6,5 - 8,0	7

Выбор индикатора для различных случаев титрования в методе нейтрализации.

Самым важным условием, соблюдаемым при титровании, является правильный выбор индикатора. При несоблюдении этого условия нельзя получить точные результаты анализа, если даже все другие операции проводились но. Поэтому при выборе индикатора исходит из следующего:

- 1) Титрование в методе нейтрализации заканчивают при том значении рН среды, которое имеет раствор, образующийся в результате титрования в эквивалентной точке.
- 2) Интервал перехода окраски индикатора должен по возможности совпадать со скачком рН наблюдаемый в данной системе, а

$$pT_{\text{инд}} \approx pH_{\text{э.т.}}$$

При выборе индикатора сначала вычисляют область рН раствора, в которой наблюдается скачок рН, а затем подбирают такой индикатор, у которого интервал перехода окраски совпадал бы с вычисленным скачком рН.

При выборе индикатора можно использовать также метод построения кривой титрования (по величине скачка).

Существует несколько способов индикатора в методе кислотно-основного титрования:

1. Построение кривой титрования (разберем на примере титрования сильной кислоты с сильным основанием).

Титруем 0.1н раствор HCl 0.1н раствором NaOH $V = 100$ мл.

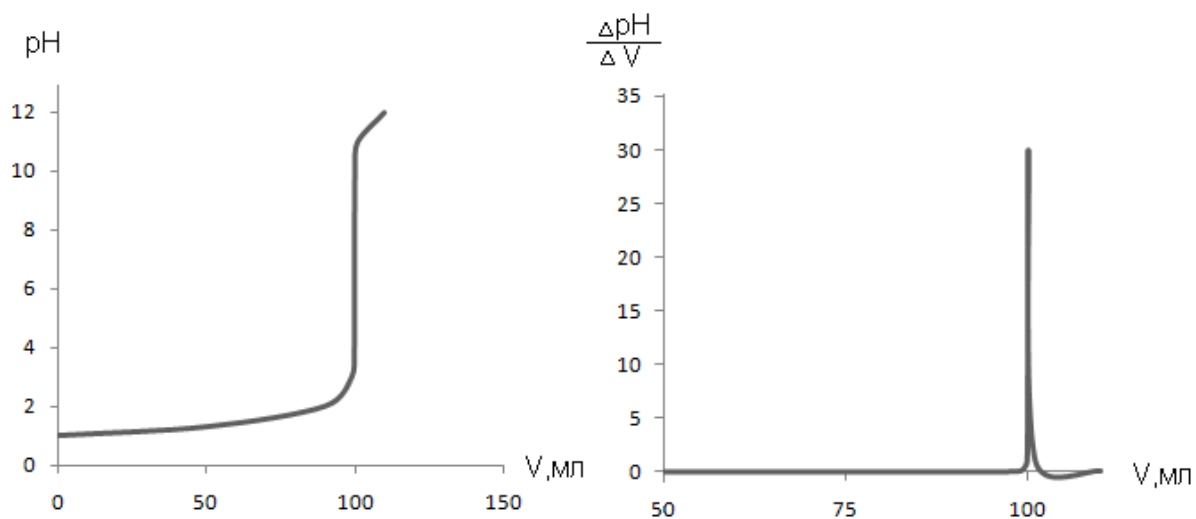
Разбавление не будем учитывать, так как Вы можете сами убедиться, что учет разбавления в данном случае не внесет существенных расхождений и не отразится на принципиальных выводах.

Титрование 100 мл 0.1н HCl 100 мл 0.1н NaOH.

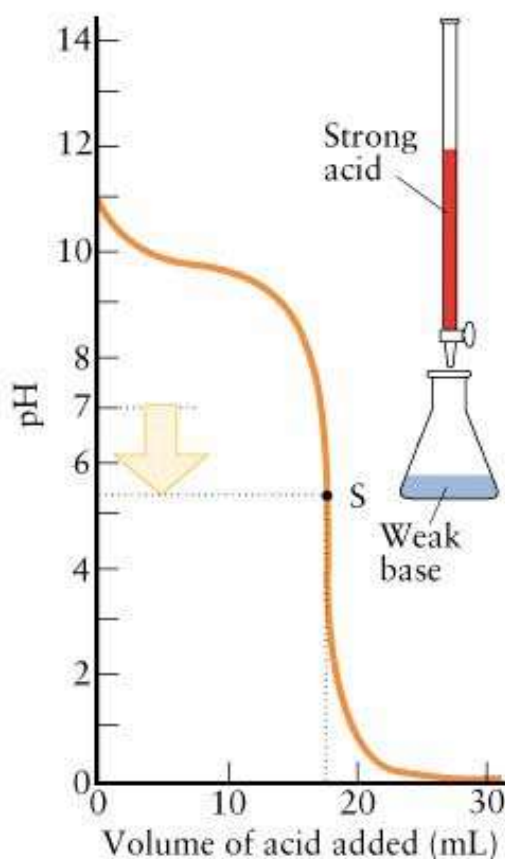
Таблица 3

V NaOHмл	осталось HCl, %	$[H^+]$, г-ион/л	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$
0	100	10^{-1}	1	—
50.0	50	$(50/100) \times 0.1 = 5 \times 10^{-2}$	1.3	$0.3/50 = 0.0$
90.0	10	$(10/100) \times 0.1 = 10^{-2}$	2.0	06
99.0	1	$(1/100) \times 0.1 = 10^{-3}$	3.0	$0.7/40 = 0.0$
99.9	0.1	$(0.1/100) \times 0.1 = 10^{-4}$	4.0	175

100*	0	$10^{-7} ([H^+] = [OH^-] = 10^{-7})$	7.0	$1/9 = 0.11$
100.1	0.1 (изб. NaOH)	$[H^+] = 10^{-14} / ((0.1/100)0/1) = 10^{-4}$	10.0	$1/0.9 = 1.11$
101.0	1.0 (изб. NaOH)	$[H^+] = 10^{-14} / ((1.0/100)0.1) = 10^{-3}$	11.0	$3/0.1 = 30$
110	10.0 (изб. NaOH)	$[H^+] = 10^{-14} / ((10/100)0.1) = 10^{-2}$	12.0	$3/0.1 = 30$
				$1/0.9 = 1.11$
				$1/9 = 0.11$



Анализ кривой титрования



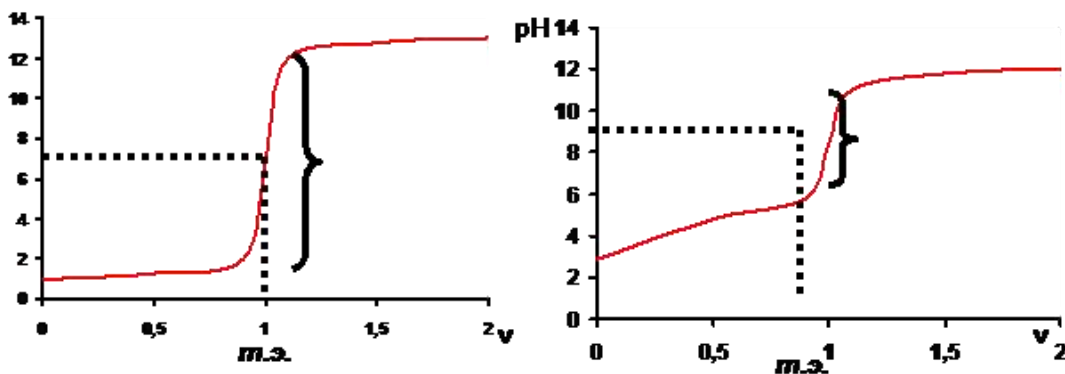
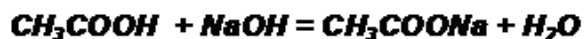
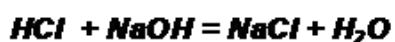
В начале титрования pH раствора изменяется медленно, вблизи точки эквивалентности – быстро, после точки эквивалентности – вновь медленно. Другими словами, сначала мы приливаем большие объемы и изменение pH незначительно, вблизи точки эквивалентности уже небольшие количества титранта (капли и доли капли) резко изменяют pH раствора.

Скачок pH. Особенно резкое изменение pH наблюдается в интервале, когда осталось неоттитрованной 0,1% HCl или когда прилито 0,1% избытка NaOH. В этом интервале pH изменяется от 4 до 10, а $[H^+]$ от 10^{-4} до 10^{-10} г-ион/л. Резкое изменение pH раствора, наблюдаемое вблизи точки эквивалентности, называется скачком pH.

Момент в процессе титрования, когда неоттитровано 0,1% называется началом скачка, когда перетитрован раствор на 0,1% - концом скачка. Чем выше концентрация титруемого и стандартного раствора, тем выше скачок pH. Чем выше температура, тем меньше скачок pH, так как K_{H_2O} при температуре 100°C равна 10^{-12} .

Анализ кривой титрования в случае титрования слабой кислоты (слабого основания), сильным основанием

(сильной кислотой)



Скачок титрования – резкое изменение состава раствора вблизи т.э.

Высота скачка титрования зависит от концентрации и силы кислоты (основания). Чем больше концентрация, чем сильнее кислота (основание) – тем скачок выше, тем точнее можно зафиксировать т.э.

1. Точка эквивалентности в этом случае не совпадает с точкой нейтрализации. (Расчет pH для каждой точки производят по формуле для расчета pH буферных смесей).

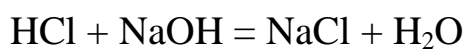
2. Кривая нейтрализации несимметрична в отношении точки нейтрализации. Скачок титрования, наблюдаемый у точки эквивалентности, менее резко выражен.

Расчет выбора индикатора (по скачку) в зависимости от типа титрования.

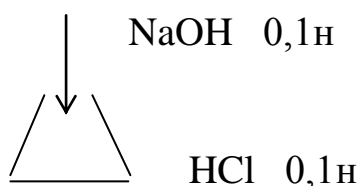
1. Титрование сильной кислоты сильным основанием.

NaOH (стандартный раствор), а HCl (определяемое вещество)

Уравнение реакции:



$$\text{pH}_{\text{э.т.}} = 7$$



Выбор индикатора:

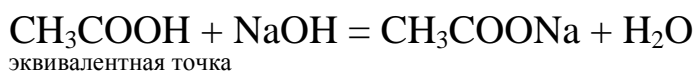
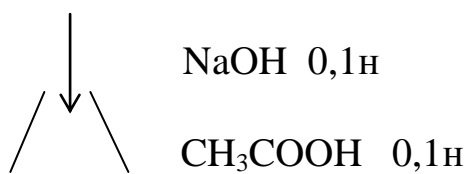
$$\text{pH} \approx \text{pT}_{\text{инд}} \approx \text{pH}_{\text{э.т.}}$$

В эквивалентной точке продуктами реакции являются нейтральная соль и вода. Следовательно, $pH = 7$ и индикатор фенолрот ($pH = 7$). Для расчета величины скачка исходим из определения начала и конца скачка.

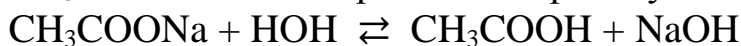
В начале скачка недотитровано 0,1% HCl. Поэтому концентрация $[H^+]$ составит $0,1 \times 0,1 / 100 = 10^{-4}$ г-ион/л, при $pH = 4$, в конце скачка – избыток 0,1% NaOH. Поэтому концентрация $[H^+]$ составит $K_{H_2O}/[OH^-] = 10^{-14} / 0,1 \times 0,1 / 100 = 10^{-10}$, $pH = 10$.

Предпочтение отдают фенолроту $pT = 7$, однако возможно использовать в качестве индикатора метилоранж ($pT = 4$) и фенолфталеин ($pT = 10$).

2. Титрование слабой кислоты сильным основанием:



CH₃COONa подвергается гидролизу



$pH > 7$

Величина pH среды за счет гидролиза соли рассчитывается по формуле:

$$pH = 7 + pK_{\text{кислоты}} + \lg C_{\text{соли}}$$

$K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Если для простоты пренебречь разбавлением раствора, то:

$$pH_{\text{э.т.}} = 7 + 4,76 + \lg 10^{-1} = 8,87.$$

Начало скачка для буферной смеси:

$$pH = pK_{\text{слабой кислоты}} + \lg C_{\text{кислоты}} / C_{\text{соли}}$$

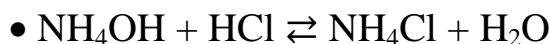
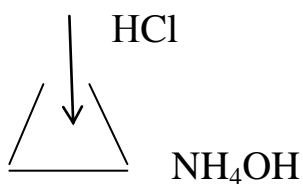
$$pH = 4,76 - \lg (0,1 / 99,9) = 4,76 - \lg = 4,76 + 3 = 7,76$$

Конец скачка:

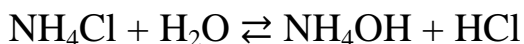
$$[H^+] = 10^{-14} - \lg OH = 10$$

$$pOH = 1 - 10^{-4}$$

3. Титрование слабого основания сильной кислотой:



эквивалентная точка



$\text{pH} < 7.$

Величина pH за счет гидролиза соли рассчитывается по формуле:

$$\text{pH}_{\text{э.т.}} = 7 - \frac{1}{2} \cdot \text{pK}_{\text{основания}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

В данном случае :

$$\text{pH}_{\text{э.т.}} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \cdot \lg 10^{-1} = 5,13.$$

Выбираем метилоранж $\text{pT} = 4.$

Начало скачка для буферных растворов:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK} + \lg \left(\frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}} \right) = 14 - 4,74 + \lg (0,1 / 99,9) = 6,24.$$

Конец скачка избыток 0,1% HCl если раствор 0,1м, то 0,1% составит 0,1м-100%:

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-4} = 4 \text{ (конец скачка)}.$$

Индикаторные ошибки

Изменение цвета индикатора происходит не абсолютно точно в точке эквивалентности, а раньше или позже, поэтому мы допускаем некоторую ошибку прекращая титрования раньше или позже требуемого момента. Такую ошибку называют индикаторной. Величина ее может колебаться в самых широких пределах, в зависимости от того насколько правильно выбран индикатор. Если индикатор выбран правильно, то индикаторную ошибку не принимают во внимание, если же индикатор выбран неверно, то индикаторная ошибка превышает допустимые погрешности.

Типы индикаторных ошибок

1. Водородная (H^+ - ошибка) вызывается наличием в титруемом растворе по окончании титрования избытка ионов водорода, остающихся в растворе в результате недотитрования сильной кислоты сильной щелочью ($-\text{H}^+$) или перетитрования сильного основания сильной кислотой ($+\text{H}^+$ -ошибка). Вычисляется по формуле:

$$H^+ \text{ - ошибка} = (10^{-pT} \times V_2 / NV_1) \times 100\%,$$

где pT - показатель титрования выбранного индикатора, V_1 - объем титруемого раствора,

N - нормальность титруемого раствора, V_2 - объем в конце титрования.

2. *Гидроксильная* (OH^- - ошибка). Вызывается наличием в титруемом растворе по окончании титрования избытка ионов гидроксила, остающихся в растворе в результате недотитрования сильного основания сильной кислотой ($-OH^-$ - ошибка) или перетитрование сильной кислоты сильным основанием ($+OH^-$ - ошибка). Вычисляется по формуле:

$$OH^- \text{ ошибка} = (10^{-(14-pT)} \cdot V_2 / NV_1) 100\%.$$

3. *Кислотная ошибка* (HAn - ошибка). Вызывается присутствием в титруемом растворе по окончании титрования недотитрованной слабой кислоты. Вычисляется по формуле:

$$HAn \text{ ошибка} = 10^{pK-pT}.$$

Пример. Вычислить ошибку титрования 0.1н раствора CH_3COOH ($pK=4.74$) 0.1 н раствором $NaOH$ с индикатором метилоранж ($pT=4$).

$$HAn = 10^{4.74-4} = 10^{0.74} = 5.5.$$

Следовательно, на каждую оттитрованную моль CH_3COOH приходится 5.5 неоттитрованных.

$$[CH_3COOH] / [CH_3COO^-] = 5.5/1$$

$$(1+5.5) - 100\%$$

$$5.5 - X$$

$$X = 5.5 \times 100 / 6.5 \approx 85\%.$$

Это значит, что 85% кислоты будет неоттитровано. Следовательно, титровать CH_3COOH с индикатором имеющим $pT < 7$ нельзя.

4. *Щелочная ошибка* ($KtOH$ - ошибка) вызывается присутствием в титруемом растворе к его окончанию титрования недотитрованного слабого основания. Вычисляется по формуле:

$$KtOH \text{ - ошибка} = 10^{pK+pT-14}.$$

Пример. Вычислите ошибку титрования NH_4OH ($pK = 4.74$) 0.1 н HCl в присутствии фенолфталеина ($pT=9$):

$$KtOH\text{-ошибка} = 10^{4.74+9-14} = 10^{-0.26} = 0.55$$

$$(1+0.55) - 100\%$$

$$0.55 - X$$

$$X = 0.55 / 1.55 \cdot 100\% = 35\%.$$

Окислительно - восстановительные методы в титриметрическом анализе (редоксметоды)

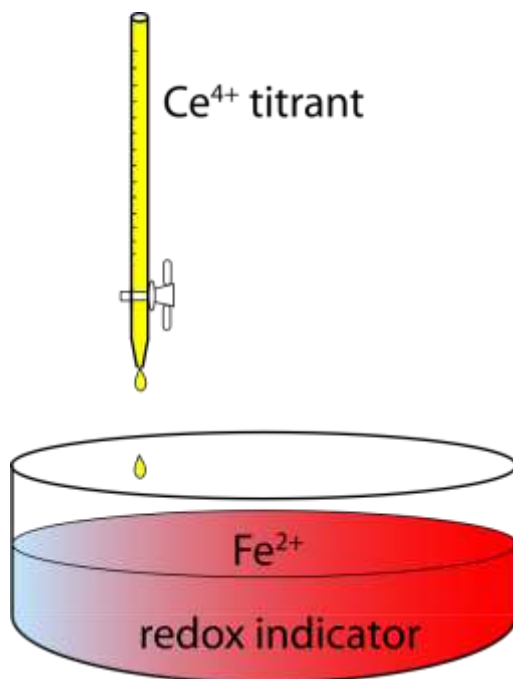
Окислительно-восстановительный метод является одним из основных методов химического анализа и широко применяется в аналитической химии. Основоположниками ионно-электрической теории реакций окисления-восстановления в СССР являются Я.И. Михайленко и Л.В. Писаржевский (1913г.).

Реакции окисления и восстановления взаимно обусловлены, неразрывно связаны между собой и не могут рассматриваться изолированно друг от друга. Именно поэтому их называют реакциями окисления-восстановления (редокс - реакциями).

Окислители. В качестве окислителей чаще всего используются KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , KClO_3 , $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_3 , NaBiO_3 , хромовая, бромовая вода и другие.

Мерой окислительной способности данного окислителя (атома или иона) является сродство к электролиту, представляющие собой энергию (работу, выраженную в электрон-вольтах), которая высвобождается при присоединении к нему электрона.

Восстановители. В качестве восстановителей чаще всего применяют Zn , Fe , Al , H_2O_2 , SnCl_2 , H_2S , H_2SO_3 , NaS_2O_3 , HI , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{2+} и другие.



Мерой восстановительной способности данного восстановителя (атома или иона) является ионизационный потенциал. Часто равный энергии (работе, выраженной в электрон-вольтах), которую нужно затратить для того, чтобы удалить от него электрон на бесконечно большое расстояние.

Применение реакций окисления - восстановления в аналитической химии.

Реакции широко применяются в аналитической химии:

1. Для перевода ионов и соединений электролитов низших форм окисления в (а) и высших форм в низшие (б):



2. Для перевода ионов Mn^{2+} в MnO_4^- .

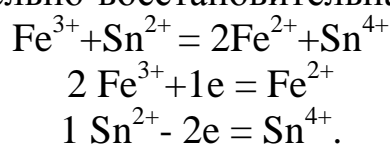
3. Для разделения ионов окислителя или восстановителя в образцах малорастворимых соединений.

4. Для косвенного определения.

Различные окислители и восстановители действуют по разному. Качественным признаком окислительно-восстановительных реакций и количественной мерой ее интенсивности является разность окислительно-восстановительных потенциалов двух систем реагирующих веществ, выраженная в вольтах. Таким образом, окисляющая способность окислителя и восстанавливающая способность восстановителей зависит:

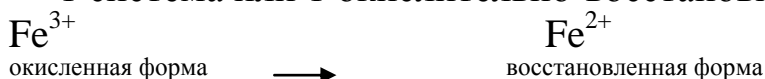
- от их природы
- от величины окислительно-восстановительного потенциала (в)

Пусть протекает окислительно-восстановительная реакция:

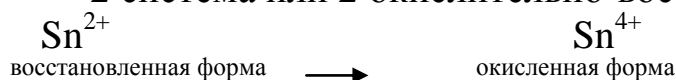


В данной окислительно-восстановительной реакции участвуют две системы.

1 система или 1 окислительно-восстановительная пара:



2 система или 2 окислительно-восстановительная форма



Окисленная форма эта та форма, где ион имеет более высокую степень окисления.

Окислитель 1 + восстановитель 2 = восстановитель 1 + окислитель 2

Как уже упоминалась, количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности является величина потенциала окислительно-восстановительной пары.

Для простейшей, обратимой окислительно-восстановительной системы, окислительно-восстановительный потенциал может быть представлен термодинамически и выражается уравнением Нернста:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln (a_{\text{окис}}/a_{\text{вос}}), \quad (6)$$

где E - реальный окислительно-восстановительный потенциал системы, E_o —нормальный (стандартный) окислительно-восстановительный потенциал, этот потенциал, измеренный в паре со стандартным нормальным водородным электродом при концентрации (активности) ионов, равной 1 и температуре 25 С, R - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж, T -температура по кельвину, n - число передаваемых или приобретаемых электронов, F -число Фарадея 96500 кулонов, $a_{\text{ок}}$ - активность окисленной формы

$a_{\text{вос}}$ — активность восстановленной формы.

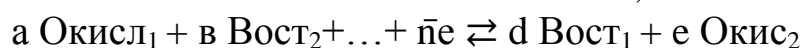
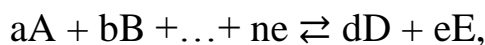
После соответствующей подстановки и перехода к десятичным логарифмам получаем:

$$E = E_o + \frac{0.059}{n} \lg (a_{\text{ок}}/ a_{\text{вос}}) \quad (7)$$

Если C - мала, то $f = 1$ и $a = C$, то

$$E = E_o + \frac{0.059}{n} \lg ([\text{окисл.форма}]/[\text{восстан.форма}]) \quad (3)$$

Для более сложной окислительно-восстановительной системы



Потенциал выражают в виде уравнения:

$$E = E_{o_{\text{ок/вос}}} + \frac{0.059}{n} \lg ([A]^a [B]^b / [D]^d [E]^e). \quad (4)$$

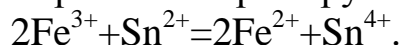
При равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм:

$$E = E_o$$

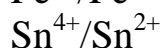
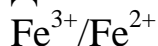
Стандартный (или нормальный) потенциал любой окислительно-восстановительной пары равен потенциалу электрода, опущенному в

систему, содержащую равные концентрации окисленной и восстановленной формы данной окислительно-восстановительной пары.

Вернемся к примеру:



Две окислительно-восстановительные пары:



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{o Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0.059}{n} + \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{o Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0.059}{2} + \lg ([\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]).$$

Возможна ли такая реакция?

Да, возможна если $E_{\text{o окис}} > E_{\text{o вост.}}$

$$E_{\text{o Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.78 \text{ В} \quad E_{\text{o Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.15 \text{ В}$$

E_{o} , вычисляют при условии $[\text{окис}] = [\text{вост}] = [\text{H}] = 1 \text{ г.ион/л.}$

*Влияние различных факторов на величину
окислительно-восстановительного потенциала окислительно-
восстановительной пары.*

Рассматривая уравнения 1-3 можно прийти к следующим выводам.

1. С повышением температуры (Т) потенциал окислительно-восстановительной системы увеличивается, так как коэффициент RT/F увеличивается с увеличением температуры.

$$E = E_{\text{o}} + \frac{RT}{nF} \lg ([\text{окисл}]/[\text{вост}])$$

$$\text{При } 30^\circ\text{C} = \frac{0.060}{n},$$

$$\text{При } 25^\circ\text{C} = \frac{0,059}{n}$$

$$\text{При } 18^\circ\text{C} = \frac{0,058}{n}$$

2. По мере увеличения концентрации $[\text{окисл}]$ или уменьшения концентрации $[\text{восстан}]$, E увеличивается по мере уменьшения

[окисл] или уменьшения [восст]. При уменьшении концентрации окисленной формы или увеличение восстановленной формы, E уменьшается.

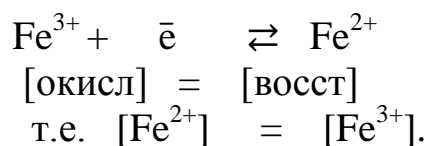
3. В тех случаях, когда в реакции принимают участие ионы водорода, E увеличивается по мере возрастания активности ионов водорода.

Как правило, если введение в окислительно-восстановительную систему ионов H^+ не сопровождается образованием комплексов окислителя, за счет вводимых с ионами водорода лигандов, реальные потенциалы возрастают, по мере увеличения концентрации кислоты.

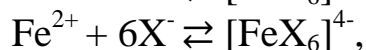
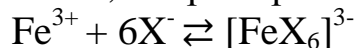
Благодаря этому, варьируя величину pH среды, можно селективно направлять процессы окисления - восстановления в нужном направлении.

4. Влияние комплексообразования. Добавление в систему комплексообразующих агентов, которые образуют с ионами окисленной или восстановленной формы комплексные соединения, отличающиеся малыми значениями констант нестойкости, обуславливает уменьшение концентрации простых ионов либо окислителя, либо восстановителя.

Благодаря тому, что ионы окисленной и восстановленной формы связываются в комплекс добавляемыми реагентами в различной степени, отношение [окисл]/[восст] либо увеличивается, либо уменьшается, а следовательно, изменяется и потенциал системы. Допустим, что в системе:



При добавлении какого-либо лиганда произойдет комплексообразование, например:



где X^- - Fe^- , CN^- , SCN^- , PO_4^{3-} и так далее.

Константы нестойкости, образования комплексных соединений можно представить так:

$$K_1 = [Fe^{3+}][X^-]^6 / [FeX_6]^{3-}$$

$$K_2 = [Fe^{2+}][X^-]^6 / [FeX_6]^{4-}$$

Откуда:

$$[Fe^{3+}] = K_1 [FeX_6]^{3-} / [X^-]^6$$

$$[Fe^{2+}] = K_2 [FeX_6]^{4-} / [X^-]^6.$$

Подставим эти значения в уравнение 3 и получим:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(K_1[(FeX_6)^{3-}] / K_2[(FeX_6)^{4-}]).$$

Если $K_1 = K_2$, то $E^0 = E_1$, то есть в этом случае окислительно-восстановительный потенциал не изменяется.

Если $K_1 < K_2$ то есть ионы окисленной формы закомплексованы сильнее ионов восстановленной формы, то $E_1^0 < E^0$.

Если $K_1 > K_2$, то ионы восстановленной формы закомплексованы сильнее, то $E_1^0 > E^0$. Fe^{2+} комплексуется фенантромином, дипиризилом $E_1^0 = 1,12V$, $E^0 = 1,10V$.

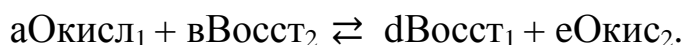
Таким образом, комплексообразование, вызывая изменение концентраций свободных ионов окисленной и восстановленной формы, избирательно обуславливает изменение потенциалов окислительно-восстановительной системы.

5. Увеличение ионной силы раствора или уменьшение оказывает влияние на величину реального потенциала вследствие изменения активной концентрации.

Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций

Реакции окисления-восстановления обратимы. Равновесие наступает в момент, когда $E_{окисл}$ становится равным $E_{восст}$. В тех случаях, когда реакции обратимы к ним можно применять закон действия масс и вычислять изменения молярных концентраций реагирующих ионов.

Для реакции:



Константу равновесия представляют формулой :

$$([\text{Восст}_1]^d / [\text{Окисл}_1]^a) ([\text{Окисл}_2]^e / [\text{Восст}_2]^b) = K_{\text{окис/восст}}.$$

Если коэффициент $a = d$, $b = e$, то можно написать :

$$([\text{Восст}_1] / [\text{Окисл}_1])^a ([\text{Восст}_2] / [\text{Окис}_2])^b = K_{\text{о-в}} \quad (1)$$

Значения $K_{\text{о-в}}$ рассмотрим теперь следующие реакции :



Для реакции 1 и 2 реальные потенциалы соответственно равны:

$$E^I = E^0_{\text{ок1/восст1}} + \frac{0,059}{n} \lg([\text{окисл}_1] / [\text{восст}_1])^a,$$

$$E^{II} = E^0_{\text{ок2/восст2}} + \frac{0,059}{n} \lg([\text{окисл}_2] / [\text{восст}_2])^b.$$

При установившемся равновесии окислительно-восстановительные потенциалы обеих систем равны $E^{\text{II}} = E^{\text{I}}$ или

$$E^{\text{O}}_{\text{ок1/вос1}} + \frac{0,059}{n} \lg\left(\frac{[\text{окис}_1]}{[\text{восст}_1]}\right)^a = E^{\text{O}}_{\text{ок2/восст2}} + \frac{0,059}{n} \lg\left(\frac{[\text{окис}_2]}{[\text{восст}_2]}\right)^b$$

На основании большой константы окислительно-восстановительной реакции можно судить о том, что реакция :

1) Идет слева направо и практически необратима

2) Так как константа реакции выражает собой отношение произведений концентраций конечных продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ, что равновесие наступит тогда, когда:

$$[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{2+}]^6 > [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{H}^+]^{14} \text{ в } 60 \text{ раз.}$$

Любую реакцию окисления - восстановления можно представить в виде суммы двух реакций : реакции окисления и реакции восстановления, поэтому константу равновесия реакции окисления-восстановления можно рассмотреть как произведение констант равновесия этих двух реакций:

$$K_{\text{ок/вос}} = K_{\text{окисл}} * K_{\text{восстан}}$$

Для вычисления \lg общих констант равновесия реакции окисления-восстановления проводят алгебраическое сложение двух значений $\lg K_{\text{ок}}$ и $\lg K_{\text{восст}}$.

Некоторые особенности окислительно-восстановительных реакций.

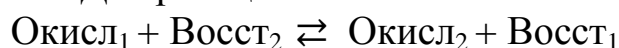
1. Обратимость (практически не идет до конца)
2. Недостаточная скорость
3. Сложность (идет через ряд промежуточных стадий с различными скоростями)
4. Сопровождаются побочными окислительно-восстановительными реакциями.

Влияние различных факторов на скорость окислительно-восстановительной реакции

Влияние концентраций реагирующих веществ.

Согласно закону действия масс при постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции:



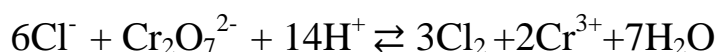
Скорость прямой реакции (V_1) равновесия:

$$V_1 = K [\text{окис}_1] [\text{восст}_2],$$

где K -коэффициент пропорциональности (константа скорости)

$$K_1 = V_1 \text{ при } [\text{окис}_1] = [\text{восст}_2] = 1$$

Поэтому чем выше $[\text{окис}_1]$ или $[\text{восст}_2]$, тем больше скорость реакции, обычно выражающей процесс титрования в методах окисления-восстановления. Например реакция:



Протекает практически до конца лишь в достаточно концентрированных растворах и при нагревании.

•Влияние ионной силы раствора. Коэффициент активности иона зависит не только от концентраций данного элемента в растворе, но и от концентраций посторонних электролитов, поэтому следует учитывать ионную силу раствора, сильно влияющую на скорость реакции.

•Влияние рН среда. Скорость реакции, в большинстве случаев, является функцией концентрации ионов H^+ , поэтому реакции проводят обычно при определенных значениях рН среды. Кроме того, добавлением кислоты удается повысить окислительно-восстановительный потенциал некоторых систем. Так, например, добавление концентрированной H_2SO_4 можно повысить потенциал системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ с 1,52 до 1,96, $\text{IO}_6^{5-}/\text{IO}_3^-$ с 1,5 до 2,06.

•Влияние температуры. Было показано выше, что увеличение температуры приводит к увеличению окислительно-восстановительного потенциала. Кроме того увеличение скорости реакции связано с энергией активации процесса (увеличение температуры на 10°C приводит к возрастанию скорости реакции в 2-4 раза).

•Влияние катализаторов. Скорость химической реакции может многократно увеличиваться в присутствии катализаторов. Многие окислительно-восстановительные реакции катализируются кислотами. Ионы водорода оказывают различные действия на кислородо-содержащие окислители (MnO_4^- , AsO_4^{3-} и др.). Направляя реакцию в сторону образования молекул H_2O . Благодаря этому усиливаются окислительные свойства указанных окислителей.

Таким образом, можно констатировать, что для определения по методу окисления - восстановления используются только те реакции, при которых:

1. Процесс протекает практически до конца.
2. Процесс направлен в нужную сторону.

3. Большая скорость реакции.

Индикаторы в окислительно-восстановительных методах

В ряде случаев окислительно-восстановительного титрования точку эквивалентности фиксируют по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой избытком окрашенного стандартного раствора (перманганатометрия).

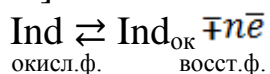
В методах, основанных на титровании стандартным раствором йода или на выделении йода (йодометрия), точку эквивалентности устанавливают при помощи индикатора - крахмала, специфически реагирующего с йодом.

Наиболее часто конец титрования определяют по изменению окраски окислительно-восстановительных индикаторов. В некоторых случаях конец титрования определяется по обесцвечиванию кроваво-красной окраски радикала железа в присутствии избытка восстановителя (титрования).

Индикаторы в методах окислителя-восстановителя называемые ред-окс индикаторы, изменяют свою окраску в зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала (E).

Процессы окислительно-восстановительного титрования сопровождаются резкими скачками потенциалов в точке эквивалентности, ред-окс индикатор меняет свою окраску, характеризуя окислительно-восстановительный потенциал, при котором достигается точки эквивалентности.

Изменение цвета окислительно-восстановительных индикаторов обуславливается окислением восстановленной формы индикатора и превращением ее в окисленную форму или восстановлением окисленной формы и переходом ее в восстановленную при определенном значении потенциала. [9,10]



Окислительно-восстановительные индикаторы, как правило, являются органическими соединениями, окисляющимися при определенных значениях окислительно-восстановительного потенциала. Из уравнения:

$$E = E_{\text{инд}}^0 + 0,059/n \cdot \lg([\text{Ind}_{\text{ок}}]/[\text{Ind}_{\text{вос}}])$$

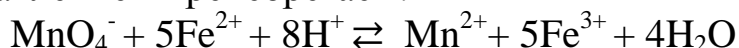
следует, что изменение окраски зависит от отношения $[\text{Ind}_{\text{ок}}]/[\text{Ind}_{\text{вос}}]$. Как правило, изменение цвета наблюдается при отношении

$[Ind_{ок}]/[Ind_{вос}] = 10:1$ или $1:10$, и, соответственно, интервал индикатора вычисляют по формуле:

$$E_{инд} = E_0 \pm 0.059/n \quad (7)$$

Кривые титрования в методе окисления-восстановления

Подобно тому, как процессы кислотно-основного титрования могут быть представлены графически в виде кривой титрования, изображающей изменение величины рН по мере прибавления стандартного раствора кислоты или щелочи, процессы окислительно-восстановительного титрования можно также представить графически в виде кривой титрования, изображающей изменение окислительно-восстановительного потенциала E титруемого раствора по мере приливания к нему стандартного раствора окислителя или восстановителя. В качестве примера рассмотрим титрование в 100мл $KMnO_4(0,1н)$, $[H^+] = 1г\text{-ион/л}$ раствором соли Мора - $FeSO_4(0,1н)$. В расчетах разбавлением пренебрегаем:



$$E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1,52 \text{ В}$$

$$E^0_{Fe^{3+} / Fe^{2+}} = 0,776 \text{ В}$$

Данные по изменению значения потенциала в процессе титрования представлены в табл. 4.

Таблица 4

$V_{KMnO_4},$ мл	избыток $FeSO_4, мл /$ $KMnO_4, мл$	$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$	$[MnO_4^-] /$ $[Mn^{2+}]$	Расчет E , в	E , в
-	-/100	0/100		$E = 0.77 + 0.059/1 \cdot \lg(0/100)$	0,77
50	-/50	$50/50 = 1$		$E = 0.77 + 0.059/1 \cdot \lg(50/50)$	0,77
90	-/10	$90/10 = 10$		$E = 0.77 + 0.059/1 \cdot \lg(90/10)$	0,828
99	-/1	$99/1 = 100$		$E = 0.77 + 0.059/1 \cdot \lg(99/1)$	0,886
99,9	-/0,1	$99,9/0,1 = 1000$	$0,1/100 = 10^{-3}$	$E = 0.77 + 0.059/1 \cdot \lg(99,9/0,1)$	0,974
100	-/-	-			1,27
100,1	-/0,1	-	$1/101 = 10^{-2}$	$E = 0.77 + 0.059/1 \cdot \lg(99,9/0,1)$	1,385
101	- / 1	-		$E = 0.77 + 0.059/1 \cdot \lg(99,9/0,1)$	1,475

				$E = (aE^{0I} + bE^{0II}) / (a + b) =$ $= (1,52 \cdot 5 + 0,77 \cdot 1) / (5 + 1)$ $E = 1,57 + 0,059/5 \lg 10^{-3}$	
--	--	--	--	---	--

Потенциал раствора в эквивалентной точке рассчитывается по формуле:

$$E_{э.т.} = (aE^{0I} + bE^{0II}) / (a + b),$$

где $E_{э.т.}$ - потенциал в эквивалентной точке, в;

E^{0I} - стандартный потенциал пары окислителя, в;

E^{0II} - стандартный потенциал пары восстановителя, в;

a и b – стехиометрические коэффициенты, соответствующие количеству принятых и отданных электронов.

Анализ кривой титрования

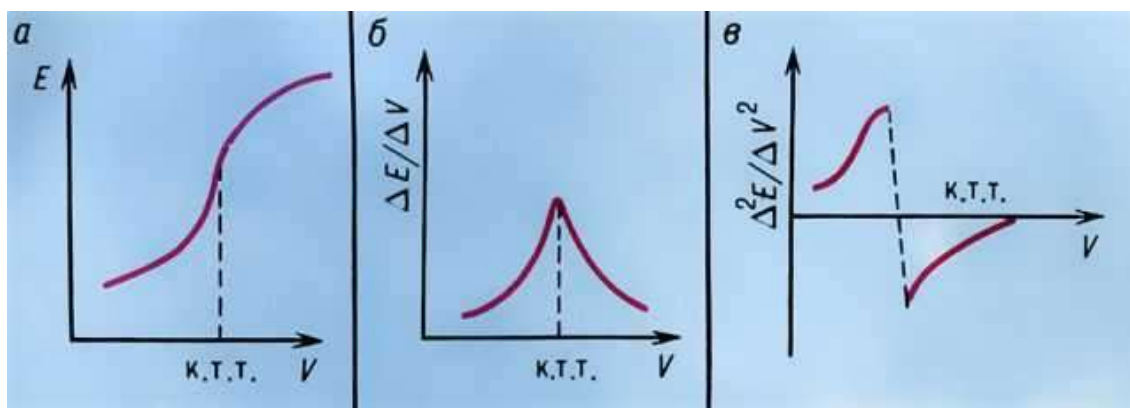
1. Вблизи эквивалентной точки наблюдается резкий скачок потенциала. Наличие скачка на кривой титрования позволяет зафиксировать эквивалентную точку с помощью окислительно-восстановительного индикатора.

2. Величина скачка потенциала зависит от разности стандартных потенциалов окислителя и восстановителя. Чем больше разность, тем больше указанный скачок.

3. Область скачка на кривой титрования можно значительно расширить если увеличить реальный потенциал пары окислителя или уменьшить потенциал пары восстановителя.

4. Чтобы окраска окислительно-восстановительного индикатора изменялась при титровании резко и индикаторная ошибка титрования была незначительна необходимо, чтобы область перехода окислительно-восстановительного индикатора находилась в пределах скачка титрования., то есть применяемый индикатор должен вступать в окислительно-восстановительную реакцию вблизи эквивалентной точки.

$$E^0_{\text{инд}} \approx E_{э.т.}$$



Методы комплексообразования. Комплексонометрия (хелатометрия)

К методам комплексообразования относятся такие методы титриметрического анализа, которые основаны на использовании реакций протекающих без изменения степени окисления реагирующих веществ и сопровождается образованием комплексного соединения .

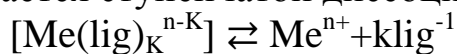
Комплексными соединениями называется соединения, в составе которых имеются сложные ионы, способные существовать как в кристалле так и в растворе. Сложными могут быть как катион, так и анион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]\text{Cl}$ -Ag (сложный катион), $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]\text{-CN}$ - сложный анион. Эти соединения являются солями. Но помимо комплексных солей могут быть комплексные кислоты и комплексных оснований: платино хлористоводородная кислота - $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, аммиакат меди - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$

Комплексный ион состоит из иона комплексообразователя и лигандов (аддендов). Комплесообразователь это ион Me^{n+} . Лигандами могут быть нейтральные частицы - NH_3 , H_2O , но, чаще всего, однозарядные иона Cl^- , I^- , Br^- , NO_2^- , CN^- и т.д.

Общее число лигандов , координированных (то есть связанных) с комплексообразователем называется координационным числом (это чаще все 2,4,6). В общем виде, комплексный ион можно представить следующим образом $[\text{Me}^{n+}(\text{lig}^0)_k]^{n+}$, $[\text{He}^{n+}(\text{lig}^{-1})_k]^{n-k}$, т.е. заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов иона комплексообразователя и лигандов.

Комплексный ион составляющий внутреннюю сферу комплексного соединения связан с ионом внешней сферы ионную связью. В воде, которая является полярным растворителем, комплексное соеди-

нение нацело диссоциирует с образованием сложного иона, который затем тоже подвергается ступенчатой диссоциации:



В соответствии с законом действующих масс:

$$K_{\text{дис}} = [\text{Me}^{n+}][\text{lig}^{-1}]^K / [\text{Me}(\text{lig})_K]^{n-K}$$

Константой нестойкости комплексного иона называется отношение произведения равновесных концентраций иона-комплексообразователя и лигандов к равновесной концентрации непродуктированной части комплексного иона. Константа нестойкости является количественной характеристикой комплексного иона. Чем меньше значение $K_{\text{нест}}$, тем прочнее комплексный ион.

Особое положение среди методов комплексообразования занимает так называемая комплексометрия, нашедшая широкое распространение в заводских и научно-исследовательских лабораториях. Этот метод основан на использовании реакций, которые сопровождаются образованием комплексных соединений катионов с органическими реагентами — комплексонами. Образующиеся соединения называются внутрикомплексными (келчевидными, хелатными) солями.

Понятие о комплексонах. Комплексонами обычно называют органические соединения, представляющие собой производные аминокислот:

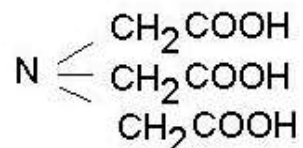
Эти комплексоны, наряду с карбоксильными группами ($-\text{COOH}$), содержат, аминный азот. Благодаря такому строению эти соединения отличаются мульти(поли)функциональностью, то есть способностью образовывать сразу несколько координационных связей с ионами металлов-комплексообразователей.

К числу новых комплексообразующих реагентов относятся фосфорорганические комплексоны, являющиеся производными аминокислот. Например: ЭДТФ- этилендиаминтетраметилфосфоновая кислота.

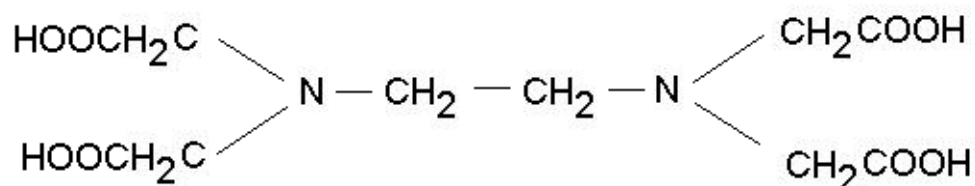
Аминокислотные кислоты обладают комплексообразующими свойствами, благодаря протонно-донорным функциям кислотных групп и наличию аминных атомов азота, склонных к образованию келчевидных соединений. Свойства этих комплексонов настолько разнообразны, что они дают возможность проводить дифференцированные определения в смесях. Некоторые фосфороргани-

ческие комплексоны образуют с некоторыми катионами более прочные комплексные соединения, чем соответствующие аминополикарбоновые кислоты.

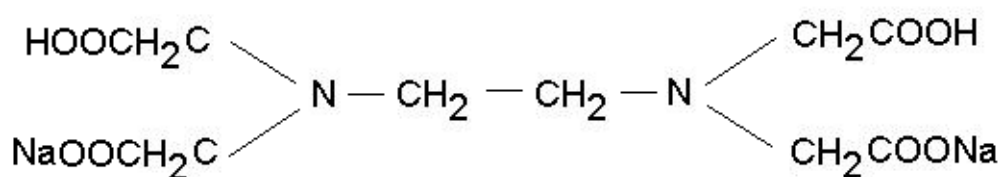
Нитрилтриуксусная кислота (НТА) или комплексон I, H_3R :



Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) или комплексон II, H_4R :



Наибольшее практическое значение имеет двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na} - \text{ЭДТА}$) или комплексон III, трилон Б, $\text{Na}_2\text{H}_4\text{R}$:

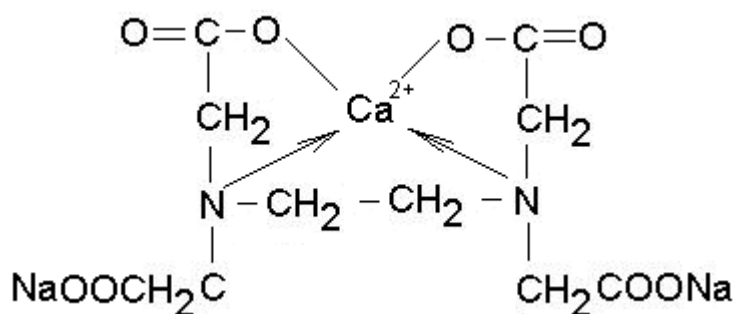


Строение образуемых внутрикомплексных солей

Внутрикомплексные соли образуются во всех случаях, когда ионы металла комплексообразователя замещают активные атомы водорода функциональных групп органического строения с одной стороны, а с другой взаимодействуют с какими-либо группами, способными сочетаться с данным ионом координационной связью.

Примерами групп, содержащих ионы водорода, которые способны замещаться на ионы металлов, и взаимодействующих с ионами металла-комплексообразователя за счет главной валентности, служат карбоксильная - COOH , сульфоксильная - SO_3H , оксимная - NOH , гидроксильная - OH и другие.

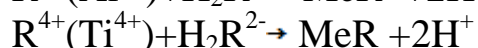
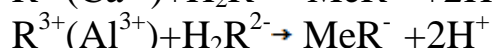
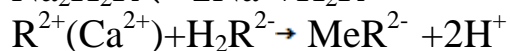
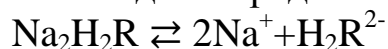
Примерами групп, взаимодействующими с ионами металла-комплексообразователя координационной (донорно-акцепторной) связью, служат аминогруппа $-\text{NH}_2$, иминогруппа $=\text{NH}$, карбонильная $=\text{CO}$ и др. Строение внутрикомплексной соли кальция с натриевой солью ЭДТА можно схематично представить следующим образом:



Способность карбоксильных групп образовывать соли Me усиливается эффектом возникновения внутрикомплексных солей. Образующиеся соединения отличаются достаточно малыми значениями констант нестойкости (для $Ca = n \cdot 10^{-10}$, $Zn = n \cdot 10^{-16}$, $Cu = n \cdot 10^{-19}$).

Таким образом, комплексонометрия представляет собой титриметрический метод анализа, основанный на использовании реакции ионов металлов комплексообразователей с комплексоном, сопровождающихся образованием устойчивых малодиссоциированных растворимых в воде внутрикомплексных (клетневидных) солей.

При титровании растворами ЭДТА солей металлов-комплексообразователей протекают следующие реакции в заключительной стадии определяется:



Согласно приведенным уравнениям, 1 моль реагирующих с Na-ЭДТА катионов, независимо от их степени окисления, связывает 1 моль Na-ЭДТА.

1. Во всех случаях выделяется 2 г-ион водорода. Поэтому при расчетах величины эквивалента в реакциях комплексонометрии его величина будет равна половине атомной массы металла или половине молекулярной массы соли.

Условия комплексонометрического титрования

Основным условием комплексонометрического титрования является требование, предъявляемое к реакции, которая должна протекать таким образом, чтобы в точке эквивалентности определяемые катионы были практически полностью связаны в комплекс. Константа нестойкости таких комплексов должны быть очень незначительными.

Титрование ЭДТА проводится при строго определенных условиях, из которых наибольшее значение имеет соблюдение требуемого значения рН среды.

В кислых растворах с $\text{pH} < 3$ образуются менее устойчивые кислые комплексные соединения. Комплексообразованию способствует повышение значения рН среды. Однако, в сильнощелочной области $\text{pH} > 10$ наблюдается образование комплексных оксисоединений или осадков гидроокисей. Следует также иметь в виду, что при образовании комплекса определяемого катиона с комплексоном, освобождаются ионы H^+ , рН раствора понижается. Чтобы поддержать рН раствора на требуемом уровне, необходимо проводить титрование в буферных растворах.

Только для катионов образующих очень прочные комплексы с ЭДТА (Fe^{3+} , Zn^{3+} , Sc^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+}), титрование можно проводить в кислой среде. Катионы, образующие менее прочные комплексы не мешают титрованию катионов, определяемых в кислом растворе.

Очень важным условием является выбор индикаторов. В качестве индикаторов в комплексометрии используют азокрасители. Они образуют с ионами металла комплексные соединения, имеющие окраску, отличную от окраски индикатора в свободном виде. Определяемые катионы должны образовывать с индикатором комплексы, отличающиеся меньшей прочностью, чем их комплексы с комплексоном.

При титровании ЭДТА раствора, содержащего определенный катион и индикатор, ионы металла переходят от молекулы индикатора к молекуле комплексона. При этом выделяется свободный индикатор, это возможно при условии: $K_{\text{MeR}}^{n-2} > K_{\text{MeInd}}$. [9]

VI. Основные принципы качественного анализа

Аналитическая химия — это наука, разрабатывающая научные основы и методы химического анализа. Её практической задачей является установление качественного и количественного состава вещества или смесей веществ. Естественно, что вначале устанавливают качественный состав вещества, т.е. определяют из каких компонентов или ионов состоит данное вещество, а затем определяют в каких количественных соотношениях эти компоненты входят в состав анализируемого объекта.

Качественный анализ может использоваться для идентификации в исследуемых объектах атомов (элементный анализ), молекул (молекулярный анализ), простых или сложных веществ (вещественный

анализ). Практической задачей качественного анализа является обнаружение катионов и анионов, органических веществ, присутствующих в анализируемой пробе. Его необходимость заключается в обосновании выбора метода количественного анализа исследуемого материала или разделении смесей веществ.

Зависимость цвета пламени от наличия соединений металлов		
Металл	В окислительном пламени	В восстановительном пламени
Хром	Изумрудно-зелёный	Жёлто-зелёный
Кобальт	Интенсивный синий	Тёмно-синий
Марганец	Фиолетово-аметистовый	
Железо	Жёлто-бурый	Зелёный
Никель	Красно-бурый	Фиолетово-серый
Медь	Синий	Красно-бурый

Особенности химических реакций и способы их выполнения

В зависимости от агрегатного состояния, качественные аналитические реакции выполняют «сухим» и «мокрым» способами.

Анализ «сухим» способом осуществляют с помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени, получение цветных «перлов». Эти приемы получили название пирохимические (от греч. «пир» - огонь).

Пробы на нихромовой проволоке вносят в пламя горелки. По характерной окраске пламени узнают о присутствии того или иного элемента. Так, например, натрий окрашивает пламя в ярко-желтый цвет, калий – фиолетовый, кальций – красный, медь – зеленый, свинец – голубой.

Окрашенные «перлы» получают сплавлением исследуемого вещества с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Окраска «перла» указывает на присутствие того или иного металла. Хром окрашивает «перл» в зеленый цвет, кобальт – в синий, марганец – в фиолетовый.

Наиболее часто для качественного анализа используют реакции, происходящие в растворах. Исследуемое вещество должно быть переведено в раствор. Если оно не растворяется в дистиллированной во-

де, то используют для растворения минеральные или органические кислоты (HCl , HNO_3 , CH_3COOH).

Не все химические реакции пригодны для качественного анализа. *Аналитическими* являются только те из них, которые сопровождаются каким-либо внешним эффектом – изменение окраски, образование осадка, выделение газа.

Выбирая реакции для химического анализа, необходимо руководствоваться законом действующих масс, представлениями о химическом равновесии в растворах.

Выполняя аналитическую реакцию, необходимо соблюдать условия для её проведения.

Одним из важнейших условий является pH среды. Так, например, нельзя обнаружить ион Ca^{2+} в кислой среде по его реакции с оксалат-ионом, т.к. оксалат кальция растворим в кислой среде. Осадок AgCl не выпадает в аммиачной среде вследствие образования аммиачного комплекса серебра.

Другим условием является температура раствора. Некоторые реакции требуют нагревания. Так, обнаружение катиона NH_4^+ действием щелочи выполняют при нагревании.

Не менее важна концентрация обнаруживаемого вещества. Чувствительность каждой реакции может быть количественно охарактеризована с помощью двух параметров – открываемый минимум (о.м.) и предельное разведение (п.р.).

Открываемый минимум – это наименьшее количество вещества, которое удастся обнаружить с помощью данной реакции. Выражают о.м. в микрограммах ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$).

Предельное разведение показывает, при каком разбавлении раствора реакция дает положительный результат.

Величина открываемого минимума и предельного разведения связываются соотношением:

$$C = 1 \div \frac{V \times 10^{-6}}{\text{о.м.}} \quad \text{или} \\ \text{о.м.} = CV \cdot 10^{-6},$$

где C – минимальная концентрация, о.м. – открываемый минимум, V – объем раствора, взятый для анализа.

Систематический и дробный метод анализа

Систематический метод качественного анализа основан на том, что вначале с помощью групповых реагентов разделяют смеси ионов на группы, а затем в пределах этих групп обнаруживают каждый ион с помощью характерных реакций.

Обычно название систематических методов анализа определяется применяемыми групповыми реактивами – сероводородный, аммиачно-фосфатный и др.

Наиболее широко используемым является сероводородный метод, в котором групповыми реактивами являются сероводород, сульфид и полисульфид аммония. Согласно этого метода через исследуемый раствор пропускают сероводород. При этом в осадок переходят сульфиды четвертой и пятой аналитических групп. К фильтрату добавляют раствор аммиака и сульфид аммония. В осадок переходят сульфиды и гидроксиды третьей аналитической группы. Удалив избыточный сероводород кипячением, к фильтрату добавляют карбонат аммония и осаждают вторую аналитическую группу. В фильтрате остаются катионы первой аналитической группы.

Недостатком систематических методов является длительность выполнения анализа.



Принципиальным отличием от систематических методов является дробный химический анализ. Н.А. Тананаев, автор дробного метода качественного анализа, дал следующее определение: «Дробными реакциями называются такие реакции, при помощи которых можно

отделить какой либо ион от всех других ионов, находящихся вместе с ним в растворе».

Обнаружение иона дробной реакцией выполняется в два приема:

- предварительно с помощью различных реакций, устраняется влияние мешающих ионов;

- открывается искомый ион с помощью характерной реакции.

Метод дробных реакций отличается следующими преимуществами:

1. Позволяет обнаружить ион в отдельной порции исследуемого раствора в любой последовательности.

2. При выполнении дробных реакций, как правило, исключаются длительные процессы – выпаривания, фильтрации, прокаливаний.

3. Для анализа достаточно пробы объемом 0,1-0,5 мл.

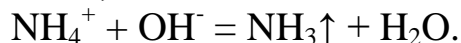
4. Поскольку на выполнение дробной реакции затрачивается мало времени, то для обнаружения ионов можно использовать несколько реакций, повышающих достоверность анализа.

Как уже упоминалось выше, обнаружение ионов с помощью дробной реакции можно проводить в любой последовательности. Однако, при выполнении той или иной задачи необходимы предварительные испытания, которые позволят сократить время выполнения анализа и снизят вероятность ошибок при его выполнении. К числу предварительных испытаний следует отнести цвет раствора и pH среды. Если раствор не окрашен, то по всей вероятности, в нём отсутствуют катионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} . Если раствор сильноокислый ($\text{pH} \leq 1$), то это может быть обусловлено присутствием в растворе сильно гидролизующих солей.

Примеры дробных реакций

Катион NH_4^+

Действие щелочей (NaOH , KOH). Щелочи разлагают соли аммония особенно при нагревании, с выделением аммиака:

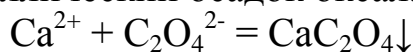


Аммиак можно обнаружить по запаху, по посинению влажной лакмусовой бумажки, по почернению фильтровальной бумаги, смоченной $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Определению не мешает ни один из катионов.

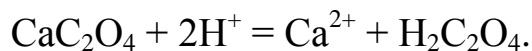
Выполнение реакции. К пробе в пробирке 0,5-1,0 мл добавить 5-6 капель 6н NaOH . Раствор подогреть. Наличие аммиака обнаружить по вышеприведенным способам.

Катион Ca^{2+}

Действие оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Оксалат аммония образует с Ca^{2+} белый кристаллический осадок оксалата кальция.



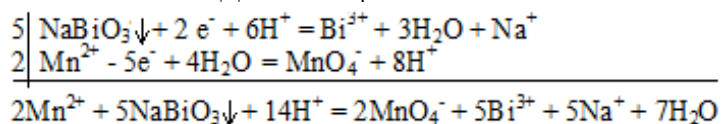
Осадок не растворим в уксусной кислоте, но растворим в соляной и азотной кислотах.



Выполнение реакции. К 1-2 мл анализируемого раствора прибавляют по каплям конц. аммиак до $\text{pH} \geq 8$ (по индикаторной бумаге). Затем вносят 0,1г порошка цинка. Нагревают до кипения и фильтруют, к фильтрату добавляют 0,5 мл H_2SO_4 (1:3), нагревают в течение 1 мин и вновь фильтруют. Все эти операции предназначены для удаления мешающих ионов. К фильтрату добавляют 1 мл оксалата аммония.

Катион Mn^{2+}

Действие висмутата натрия (NaBiO_3). Висмутат натрия в присутствии азотной кислоты Mn^{2+} до MnO_4^- :

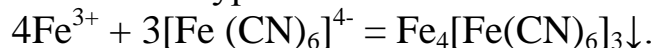


$$E^0_{\text{NaBiO}_3 / \text{Bi}^{3+}} = 1.8 \text{ В} \quad E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1.51 \text{ В}$$

Выполнение реакции. К 1-2 мл 2н HNO_3 прибавляют 0,5 мл исследуемого раствора, затем несколько крупинок NaBiO_3 . В присутствии марганца раствор окрашивается в малиновый цвет.

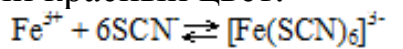
Катион Fe^{3+}

Действие гексацианоферрата калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). При действии $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на кислые растворы, содержащие Fe^{3+} образуется темно синий осадок берлинской лазури:



Выполнение реакции. К 0,5 мл анализируемого раствора добавляют 2-3 мл дистиллированной воды, 5-6 капель H_2SO_4 (1:3) и 1 мл $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

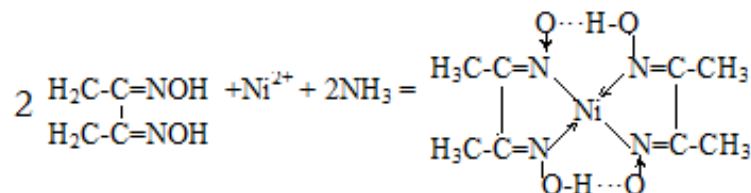
Действие роданида аммония (NH_4SCN). При действии роданидов на растворы, содержащие катионы Fe^{3+} образуется комплексная соль, окрашенная в интенсивный красный цвет:



Выполнение реакции. К 3-4 каплям раствора добавляют 1-2 мл дистиллированной воды, 3-4 капли 2н H_2SO_4 и несколько крупинок NH_4SCN .

Катион Ni^{2+}

Действие диметилглиоксима (реактив Чугаева). Диметилглиоксим с катионами Ni^{2+} в щелочной среде образует ярко красный осадок внутрикомплексной соли:



Выполнение реакции. К 0,5 - 1,0 мл раствора прибавляют двойной объем гидроксида цинка, 2-3 капли H_2O_2 , взбалтывают в течение 30 сек., нагревают до кипения и фильтруют. К фильтрату добавляют несколько капель диметилглиоксима.

Катион Cu^{2+}

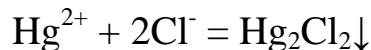
Действие аммиака (NH_4OH). При медленном приливании к раствору, содержащему Cu^{2+} , вначале образуется основная соль меди, имеющая голубовато-зеленый цвет. Эта соль растворяется в избытке раствора аммиака с образованием аммиаката меди синего цвета:



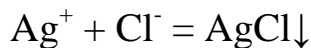
Выполнение реакции. К 0,5-1,0 мл раствора медленно по каплям добавляют концентрированный раствор аммиака.

Анион Cl^-

Действие нитрата ртути ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$). При действии нитрата ртути на Cl^- ион образуется белый осадок, нерастворимый в азотной кислоте:



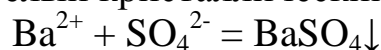
Аналогичным образом протекает реакция с азотнокислым серебром (AgNO_3):



Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора приливают 1 мл 2н раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, затем 0,3 мл 2н $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Содержимое пробирки фильтруют. К фильтрату добавляют 0,5 мл 2н HNO_3 и 0,5 мл 2н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Анион SO_4^{2-}

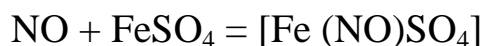
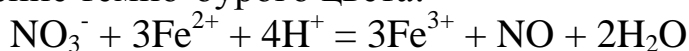
Действие солей бария ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$). При действии солей бария в кислой среде образуется белый кристаллический осадок:



Выполнение реакции. К 0,5 мл раствора прибавляют равный объем конц. соляной кислоты. Кипятят. Если выпадает осадок, его фильтруют. К фильтрату добавляют 2-3 капли раствора соли бария.

Анион NO_3^-

Действие сульфата железа (II) (FeSO_4). Сульфат железа (II) восстанавливает нитрат-ионы. Выделившийся в результате реакции оксид азота (II) образует с ионами Fe^{2+} в присутствии конц. H_2SO_4 комплексное соединение темно-бурого цвета:



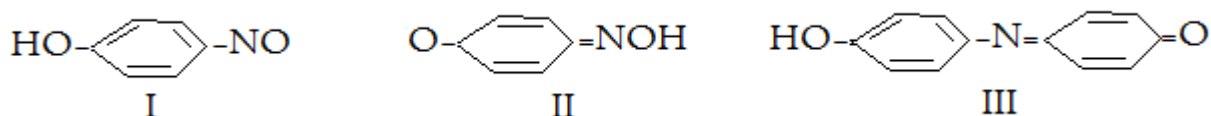
Выполнение реакции. К 0,5 мл насыщенного раствора соли Мора (FeSO_4) прибавляют 0,2-0,3 мл исследуемого раствора. Затем, наклонив пробирку, по стенке вливают 1 мл конц. серной кислоты так, чтобы жидкости, по возможности, не смешивались. На границе слоев образуется бурое кольцо.



Фенолы

Действие азотистой кислоты (HNO_2). Фенолы образуют с азотистой кислотой п-нитрозамещенные продукты (I), которые изомеризу-

ются в п-хиноидооксимы (II) и затем, конденсируясь с избытком фенола в присутствии конц. серной кислоты, переходят в индофенолы (III):



Выполнение реакции. В тигле выпаривают досуха 2-3 капли эфирного раствора исследуемого вещества, обрабатывают остаток каплей свежеприготовленного 1% раствора NaNO₂ в конц. серной кислоте. Смесь разбавляют каплей воды. После охлаждения подщелачивают 4н раствором NaOH. Переход окраски: синий → красный → зеленый.

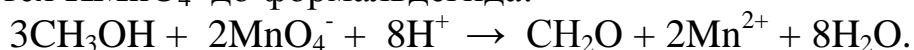
Формальдегид

Действие хромотроповой кислоты (1,8 диоксинафталин -3,6-дисульфокислота). При нагревании формальдегида с хромотроповой кислотой в среде конц. серной кислоты появляется фиолетово-розовое окрашивание. Химизм реакции не установлен. На первой стадии образуется бесцветный оксифенилметан с последующим окислением в п-хиноидное соединение.

Выполнение реакции. Каплю исследуемого раствора смешивают в пробирке с 2 мл 12н серной кислоты. К смеси добавляют сухую хромотроповую кислоту и нагревают в течение 10 мин при 60⁰С на водяной бане.

Метиловый спирт

Действие хромотроповой кислоты. Специфическая реакция на формальдегид с хромотроповой кислотой (см. выше) может быть использована для обнаружения метилового спирта, т.к. он в кислой среде окисляется KMnO₄ до формальдегида:



Выполнение реакции. Каплю исследуемого раствора в течение 1 мин перемешивают в пробирке с каплей 5% фосфорной кислоты и каплей 5% KMnO₄. После этого добавляют небольшое количество твердого бисульфата натрия и смесь встряхивают до обесцвечивания. Затем добавляют 4 мл 12н H₂SO₄ и сухую хромотроповую кислоту. Смесь нагревают в течение 10 мин на водяной бане при 60⁰С.

Часть II Физико-химические методы анализа

Введение

В материале рассмотрены основы физико - химического контроля количественного содержания компонентов химических соединений.

Изложены общие положения теории и практики оптического (молекулярно - абсорбционного) и электрохимического (кулонометрия, потенциометрия, кондуктометрия, полярография) анализов. При этом большое внимание уделено специфичности химических процессов с участием неорганических и органических веществ, их значение, возможности и ограничения. В каждой части содержатся примеры лабораторных работ, базирующихся на анализе конкретных соединений и их смесей, расчетные задачи по обработке экспериментальных результатов, вопросы для самоконтроля.

В большинстве случаев описаны методики и инструментарий, проверенные на опыте контроля производства пластмасс, в лесохимической и гидролизной промышленности. При этом особое внимание уделено наиболее широко используемым в практике технического контроля методам, что, по-видимому, облегчит усвоение обучающимся более сложных экспериментальных методов и методик в последующих курсах специальных дисциплин.

Контроль некоторых систем представлен с использованием как традиционных, так и новых методик анализа, разработанных в УГЛТУ (молекулярно-абсорбционный анализ органических фосфонатов, электрометрия аминокислот и др.), что позволяет проводить их критическое сопоставление по избирательности, чувствительности и другим параметрам (критериям). В предлагаемом материале предпочтение отдано определениям, которые во-первых наиболее специфичны, и, во вторых, основаны на химических процессах, для которых механизм протекания реакций имеет удовлетворительное объяснение.

Другой особенностью является применение в лабораторном практикуме стандартных аналитических приборов на микропроцессорах или совместимых с компьютерами, что позволяет создавать виртуальные измерительные комплексы сбора и обработки информации.

Использование данного материала при изучении аналитической химии и ФХМА обеспечит формирование студента и, в будущем, инженера-технолога, овладевшего элементами научных исследований, умеющего самостоятельно поставить и осуществить экспериментальную работу как на общенаучных и специальных кафедрах, так и в процессе производственной деятельности на предприятиях и в научно-исследовательских подразделениях

Раздел 1. Оптические методы анализа

Спектральные и другие оптические методы анализа основаны на использовании различных явлений и эффектов, возникающих при взаимодействии вещества и электромагнитного излучения.

Часть этих методов основана на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого атомами и ионами в газообразном состоянии (эмиссионный (излучение) спектральный анализ, пламенная эмиссионная спектроскопия). Другая часть (абсорбционная спектроскопия) – на измерении интенсивности излучения при его прохождении через слой вещества (фотоколориметрия, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, атомно-абсорбционный спектральный анализ, фотометрическое титрование, турбидиметрия), или его рассеивании – нефелометрия.

Вторая группа методов относительно проста, не требует много времени для выполнения анализа и поэтому широко используется в промышленных и исследовательских лабораториях химического профиля и мониторинга окружающей среды для определения малых и следовых количеств компонентов. Этой группе методов посвящено более 60% публикаций, связанных с анализом неорганических и органических объектов.

По этой причине данной группе методов, ни в коей мере не принижая значения других оптических методов, в том числе и не названных выше, посвящены данные методические указания.

Методы абсорбционной спектроскопии имеют высокую чувствительность (низкий предел обнаружения), избирательны и точны. Особенно ценным является возможность определения примесей (до 10^{-5} - 10^{-6} %) и избирательность, позволяющая проводить определение компонентов в сложных пробах без химического разделения компонентов. Относительная погрешность методов составляет 1-3%.

Природа и свойства электромагнитного излучения

Атомы и молекулы обладают ограниченным числом дискретных или квантовых уровней энергии, низший из которых отвечает основному состоянию. Если системе сообщить достаточное количество энергии, например путем бомбардировки электронами или путем поглощения электромагнитного излучения, то атомы или молекулы возбуждаются, т.е. переходят на более высокий энергетический уровень. Время жизни в возбужденном состоянии, как правило мало (10^{-8} с), возвращения на более низкий уровень энергии или в основное состояние сопровождается выделением энергии в виде тепла или электромагнитного излучения, либо того и другого одновременно.

Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии, который распространяется с огромной скоростью. Прохождение электромагнитного излучения в пространстве связано с периодическим изменением электрической и магнитной компонент, которые могут взаимодействовать с веществом. Сочетание колебательного и поступательного движения создает волновое движение электромагнитного излучения (рис. 1).

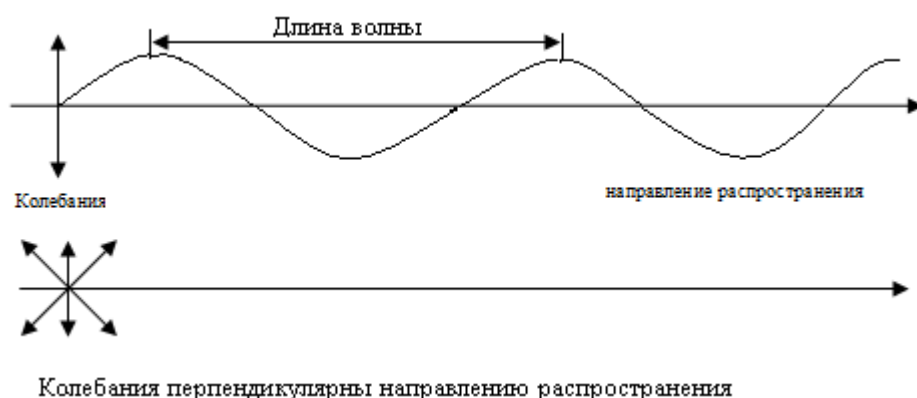


Рисунок 1 – Волновое движение света

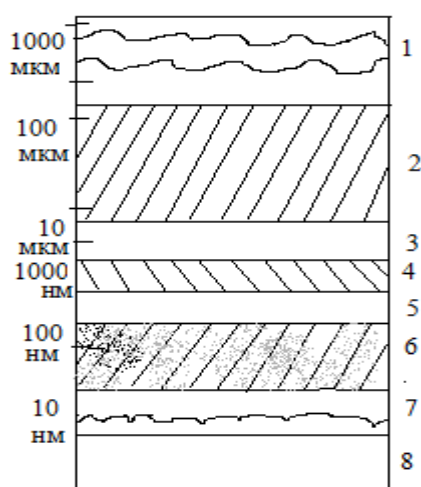


Рисунок 2 – Спектр электромагнитного излучения: 1 – микроволновая; 2 – дальняя инфракрасная; 3 – ближняя инфракрасная; 4 – видимая; 5 – ближняя ультрафиолетовая; 6 – дальняя ультрафиолетовая; 7 – область рентгеновского излучения; 8 – область γ -излучения.

Длину волны электромагнитного излучения измеряют в следующих величинах:

$$1 \text{ мкм /микрометр/} = 10^{-6} \text{ м} = 10^{-4} \text{ см}$$

$$1 \text{ нм /нанометр/} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-7} \text{ см}$$

$$1 \text{ Å}^0 \text{ /ангстрем/} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-6} \text{ см}$$

Видимый свет представляет собой электромагнитное излучение, которое способен воспринимать человеческий глаз. Из рис. 2 видно, что область видимого света – это лишь небольшая (320-750 нм) часть спектра электромагнитного излучения. Ультрафиолетовое излучение охватывает область от 10 до 380 нм, а инфракрасное от 0,75 до 300 нм.

Процесс поглощения

Вещество поглощает только такое излучение, энергия которого вызывает определенные изменения в молекуле данного вещества, т.е. определенной энергии или определенной длины волны. Поглощение может сопровождаться изменением энергии электронов, вращающихся вокруг атомов в молекуле (электронный переход), изменением колебания ядра двух или более атомов (колебательный переход), а также изменением вращения диполя (вращательный переход). Для возбуждения электронных переходов необходима большая энергия излучения, чем для осуществления колебательных и вращательных. Поэтому поглощение ультрафиолетового и видимого излучения вызывает электронные переходы, а поглощение инфракрасного – колебательные и вращательные.

При облучении раствора вещества полихроматическим светом (свет с широким интервалом длин волн) поглощается излучение только определенной длины волны. В видимой области цвет раствора обусловлен длиной волны излучения не поглощенного этим раствором. Иначе говоря, цвет, который мы видим, является дополнительным к цвету поглощенного света.

Видимый свет в зависимости от длины волны имеет следующие цвета:

Поглощенный цвет	Длина волны, нм	Наблюдаемый цвет раствора
Фиолетовый	380-450	Желто-зеленый
Синий	450-495	Желтый
Зеленый	495-570	Фиолетовый
Желтый	570-590	Синий
Оранжевый	590-620	Зеленовато-синий
Красный	620-750	Сине-зеленый

Закон Бугера-Ламберта-Бера

В основу оптических методов анализа положен закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Этот закон гласит, что количество электромагнитного излучения, поглощенного раствором, экспоненциально зависит от концентрации поглощающих частиц в растворе и от толщины поглощающего слоя.

Предположим, что поток света с энергией I проходит через раствор, содержащий N поглощающих ионов или молекул. Количество поглощенного света прямо пропорционально числу поглощающих частиц, находящихся на пути светового потока. Если разбить весь объем на малые равные объемы, то изменение энергии излучения в каждом объеме, зависит от числа поглощающих частиц ΔN . Количество поглощающих частиц в данном объеме и пропорционально энергии, входящего в этот объеме:

$$\Delta I = -\kappa \cdot I \cdot (\Delta N) \quad (1)$$

где κ – коэффициент пропорциональности

$$-\frac{\Delta I}{\Delta N} = \kappa \cdot I, \quad (2)$$

знаки минус указывают на уменьшение потока излучения.

Если объемы бесконечно малы, то равенство можно записать в дифференциальной форме:

$$-\frac{dI}{dN} = \kappa \cdot I, \quad (3)$$

разделяем переменные и интегрируем:

$$\int_{J_0}^J \frac{dJ}{J} = -\kappa \cdot \int_0^N dN \quad (4)$$

получаем

$$\ln \frac{J}{J_0} = -\kappa \cdot N \quad (5)$$

N зависит от концентрации поглощающих частиц в растворе (C) и толщины слоя (l):

$$N = \kappa' \cdot l \cdot C, \quad (6)$$

подставив (6) в (5) и заменив натуральный логарифм на десятичный, получим:

$$\lg \frac{J}{J_0} = -\alpha \cdot l \cdot C \quad (7)$$

$$\lg \frac{J_0}{J} = \alpha \cdot l \cdot C \quad (8)$$

α – коэффициент пропорциональности, названный коэффициентом поглощения. Он характеризует данное поглощение соединение и определяется при данной длине волны. Размерность коэффициента зависит от единиц, в которых выражена концентрация раствора C выражена в

моль/л, то коэффициент поглощения в уравнении (3) заменяется на молярный коэффициент поглощения ε

$$1g \frac{J_0}{J} = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (9)$$

$1g \frac{J_0}{J}$ - поглощение, обозначают D и называют оптической плотностью

$D = 1g \frac{J_0}{J}$ - поглощение, оптическая плотность

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (10)$$

Величина, численно равная отношению интенсивности прошедшего света называется пропускаемостью – T

$$T = \frac{J}{J_0} \text{ (пропускание);} \quad D = -1gT \quad (11)$$

Закон Бугера-Ламберта-Бера (в дальнейшем будущем именовать законом Бера) применим и к растворам, содержащим несколько поглощающих веществ, при условии, что между разными соединениями отсутствуют взаимодействия. Поглощение в этом случае аддитивно складывается.

$$D_{\text{общ.}} = D_1 + D_2 + \dots + D_n = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \dots + \varepsilon_n l c_n \quad (12)$$

Из уравнения (10) видно, что зависимость между оптической плотностью и концентрацией имеет линейный характер (уравнение типа $y = ax$). Однако с отклонениями от линейной зависимости между оптической плотностью и концентрацией при постоянной толщине слоя приходится встречаться довольно часто. Некоторые из этих отклонений носят фундаментальный характер и, по существу, представляют собой действительные ограничения закона, другие же связаны со способом измерения оптической плотности или с химическими изменениями, возникающими при изменении концентрации. Тогда причины этих отклонений называют, соответственно, инструментальными и химическими.

Истинные ограничения. Закон Бера применим для растворов, концентрация которых $< 0,01$ м. При высоких концентрациях среднее расстояние между частицами поглощающего вещества уменьшается до такой степени, что каждая частица влияет на распределение заряда соседних частиц. Поскольку степень взаимодействия зависит от концентрации, наблюдается отклонения от линейной зависимости. Отклонения возникают также вследствие зависимости ε от коэффициента преломления раствора.

Химические причины отклонения. Отклонения часто возникают из-за ассоциации и диссоциации молекул или вследствие взаимодействия поглощающего вещества с растворителем.

Инструментальные причины отклонения. Строгое подчинение системы закону Бера наблюдается лишь при использовании монохроматического излучения. Эксперимент показывает, что отклонения от закона Бера, вызванные немонохроматичностью потока несущественны при условии, что используемое поглощение не охватывает области спектра, в которой наблюдается резкое изменение поглощения при изменении длины волны. Поэтому очень важным условием при выполнении анализа является определение спектральной характеристики раствора.

Применение оптических методов для анализа дисперсных систем
(методы нефелометрии и турбидиметрии)

При прохождении светового потока через дисперсные системы наблюдается рассеяние или поглощение света твердыми частицами. Если наблюдать интенсивность рассеянного света (детектор расположен перпендикулярно световому потоку), метод называется нефелометрией. Если наблюдать интенсивность потока, прошедшего через дисперсную систему, метод называется турбидиметрией.

Интенсивность светового потока, рассеиваемого твердыми частицами, описывается уравнением Релея:

$$I_p = I_0 \frac{F^2 N V}{r^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \beta), \quad (13)$$

где I_p и I_0 – интенсивности рассеянного и падающего света;

F – функция, зависящая от показателя преломления частиц в растворе;

N – число частиц;

V – объем частицы;

λ – длина волны падающего света;

r – расстояние до наблюдателя;

β – угол между направлениями падающего и рассеянного света.

При нефелометрических определениях измерения проводят при определённых значениях F , V , r , β . Объединяя их в одну константу, можно записать:

$$I_p = I_0 \cdot k \cdot N \cdot V \cdot k_r \quad (14)$$

(уравнение аналогично закону Бера).

Следует иметь в виду, что уравнение Релея применимо для частиц, размер которых $\leq \lambda$. Это, естественно, ограничивает область применения метода вследствие возрастания погрешностей измерений для частиц, размер которых, практически, всегда много больше. Кроме того, очень сложно получать взвеси с одинаковыми размерами частиц.

При турбидиметрическом анализе интенсивность светового потока уменьшается вследствие рассеяния светового потока и определяется уравнением:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k \frac{c \cdot d}{d + \alpha \lambda}, \quad (15)$$

где c – концентрация частиц;

d – средний диаметр частиц;

k и α – константы, зависящие от метода измерения и природы суспензии.

При турбидиметрических определениях, измерения проводят при определенных значениях k , d , α , λ . Объединяя их в одну константу, получим:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot l \text{ или } D = k \cdot c \cdot l \quad (16)$$

(уравнение, аналогичное закону Бера).

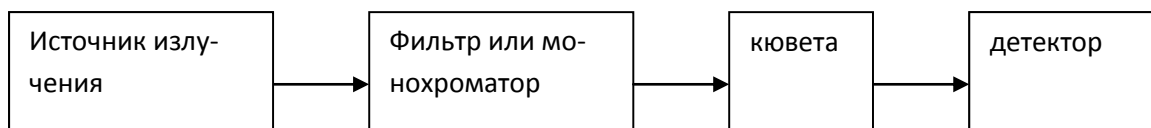
Рассуждения, приведенные выше, касающиеся ограниченности метода нефелометрии, справедливы и для турбидиметрии.

Фотоэлектрическое титрование

В этом методе точку эквивалентности определяют с помощью фотометрических измерений. В ходе титрования измеряется либо светопоглощение раствора (оптическая плотность – D), либо величина тока (J , мкА). Абсолютные значения ионизации регистрирующего прибора не имеют значения при выполнении анализа, важным является относительно резкое изменение показаний вблизи эквивалентной точки. Естественно, реализация метода возможна, если имеется подходящий индуктор или хотя бы один из компонентов реакции поглощает свет при оптимально возможной длине волны. В этом случае до эквивалентной точки показания регистрирующего прибора практически не изменяются, а после точки эквивалентности линейно возрастают или уменьшаются пропорционально объему добавленного титранта. Точку эквивалентности находят графически по минимальному значению показаний регистрирующего прибора. Найденное значение эквивалентного объема титранта подставляют в стандартную формулу для нахождения количества определяемого вещества.

Аппаратура для выполнения анализа

Приборы, применяемые для измерения поглощения, состоят из четырех основных частей, представленных на схеме:



Конструкция прибора зависит от того, в какой области спектра (ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной) проводят измерения.

В большинстве приборов в качестве источника видимого излучения используют обычную электрическую лампу, а для получения УФ-излучения применяют водородную или дейтериевую лампу. Длина волны попадающего в кювету излучения зависит от светофильтра или монохроматора. Монохроматор – это устройство, разлагающее излучение на составляющие его волны разной длины. Наиболее широко применяются призмённые монохроматоры и монохроматоры, представляющие собой прозрачные дифракционные решетки.

Для проведения анализа выбирают излучение в такой области длин волн, где определяемое соединение имеет максимальное поглощение, а посторонние вещества – минимальное. Интенсивность излучения, проходящего через образец, регулируют шириной щели или каким-то другим способом. Прошедшее через кювету с раствором излучение попадает в фотоэлемент, где энергия излучения преобразуется в электрическую. Величина возникающего фототока пропорциональна интенсивности излучения, попадающего в фотоэлемент.

Фотоколориметры и спектрофотометры

Для определения оптической плотности или величины поглощения раствора используют приборы различных типов – фотоколориметры однолучевые КФО, КФК-2, КФК-2МП, КФК-3МП, двухлучевые - ФЭК-М, ФЭК-56, ФЭК-57н, ФЭК-60 и др.; спектрофотометры – СФ-4, СФ-26 и др. Турбидиметрические измерения можно проводить на приборах указанных типов. Для измерения интенсивности рассеянного света обычно используют нефелометры типа ЛМФ.

Порядок работы на приборах различных типов и их оптические схемы имеются на рабочих местах у соответствующих установок.

Каждое определение вещества с помощью оптических методов состоит из следующих этапов:

1. образование окрашенного соединения;
2. выбор длины волны;
3. построение калибровочного графика;
4. определение содержания искомого вещества в пробе по калибровочному графику или по методу добавок;
5. расчет концентрации искомого вещества.

1. При приготовлении растворов окрашенного соединения следует тщательно ознакомиться с методикой анализа, обращая особое внимание на условия получения окраски. Необходимая по условиям работы мерная посуда должна быть тщательно промыта и ополоснута дистиллированной водой. Несоблюдение условий анализа и неаккуратность на рабочем месте приводит к заведомо неверным результатам даже при условиях технически правильно выполненного измерения.

2. Выбор длины волны проводится с целью уменьшения величины возможной погрешности, вызванной немонохроматичностью излучения.

Для этого проводят измерение оптической плотности раствора средней концентрации на всех светофильтрах данного типа фотоколориметра. Спектральная характеристика светофильтров приведена в инструкции к прибору. По результатам измерений строят кривую зависимость оптической плотности (D) от длины волны (λ). Для дальнейшего анализа используют светофильтр, измерения с которым дали максимальное значение оптической плотности (рис. 3).

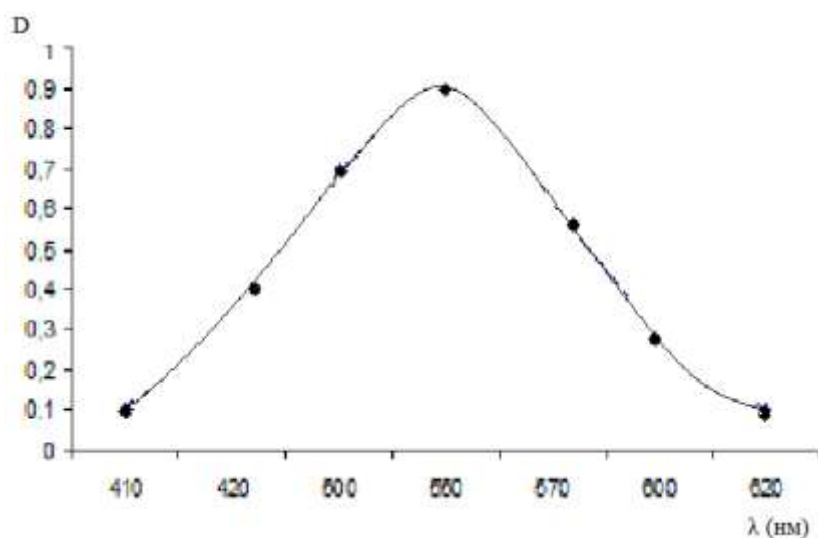


Рисунок 3 – Зависимость оптической плотности от длины волны

3. Для построения калибровочного графика используется раствор вещества, содержание которого необходимо определить в данном образце точно известной концентрации. Для построения калибровочного графика строго определенные объемы этого раствора помещают в мерные колбы, приливают все необходимые реактивы и доводят растворы в мерных колбах до метки, так же как это обычно делается при количественных определениях. Для построения калибровочного графика используют среднеарифметическое из полученных 6 значений. Калибровочный график строят в координатах оптическая плотность (D) – концентрация (рис. 4).

Как было показано выше он должен представлять собой прямую, проходящую через начало координат.

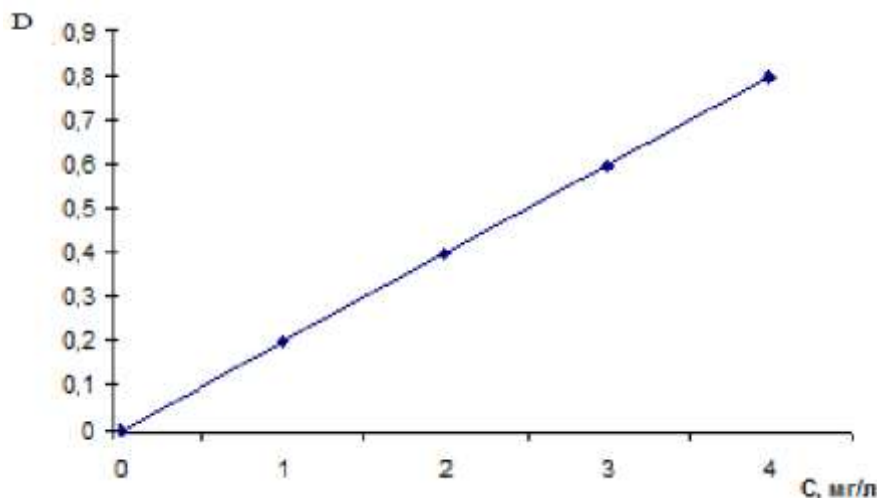


Рисунок 4 – Калибровочный график

Концентрацию выражают либо в мг/пробе, либо в мг/л. Для определения концентрации в каждой точке калибровочного графика, при построении графика в координатах D – концентрация (мг/пробе), содержание в 1 мл пробы на объем пробы, взятой для анализа. При построении графика в координатах D – концентрация (мг/л) расчет проводят по формуле:

$$C_{\text{из}} = \frac{a \cdot 10}{v_2}, \quad (17)$$

где a – содержание данного компонента в 1 мл;

v_1 – объем пробы для анализа, мл;

v_2 – объем мерной колбы, мл.

4. После построения калибровочного графика приступают к анализу раствора данного вещества, концентрация которого неизвестна. При анализе раствора, концентрация которого неизвестна, следует иметь в виду, что оптическая плотность анализируемого раствора должна находиться в пределах от 0,2 до 0,7. При меньших или больших значениях относительная ошибка измерений превышает допустимую погрешность. Так как концентрация анализируемого раствора обычно превышает концентрации, для которых построен калибровочный график, анализируемый раствор необходимо разбавлять. При определении концентрации исследуемого раствора это разбавление необходимо учитывать.

Анализ раствора неизвестной концентрации выполняют точно так же как и при построении калибровочного графика. Измерив оптическую

плотность, находят по графику соответствующую ей концентрацию раствора. Содержание искомого компонента (мг/л) находят по формуле:

$$C_{\text{ист}} = \frac{v_1 \cdot v_4}{v_3 \cdot v_2}, \quad (18)$$

где v – концентрация по графику, мг/л;

v_1 – объем мерной колбы, в которой предварительно разводили анализируемый раствор;

v_2 – объем пробы анализируемого раствора, взятый для разведения, мл;

v_3 – объем пробы, взятой для анализа, мл;

v_4 – объем мерной колбы, в которой готовится анализируемый раствор.

Результаты определения обрабатываются методами математической статистики по стандартной методике.

Метод добавок

Это метод применяется при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов, а также в тех случаях, когда концентрация искомого компонента ниже определяемого по данной методике, что приводит к недостоверности полученных результатов или высокой погрешности.

Сущность метода заключается в следующем. Вначале в соответствии с методикой определения данного компонента измеряют оптическую плотность – D_x анализируемого раствора. Затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента ($C_{\text{ст}}$) и вновь измеряют оптическую плотность – $D_{x\text{-cm}}$.

Оптическая плотность A_x стандартного раствора равна:

$$D_x = \varepsilon l c_x \quad (19)$$

Оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного соответственно:

$$D_{x\text{-cm}} = \varepsilon l (c_x + c_{\text{cm}}) \quad (20)$$

Сравнение уравнений (19) и (20) дает:

$$\frac{D_x}{D_{x\text{-cm}}} = \frac{c_x}{c_x + c_{\text{cm}}} \quad (21)$$

или

$$D_x (c_x + c_{\text{cm}}) = D_{x\text{-cm}} c_x \quad (22)$$

отсюда концентрация анализируемого раствора:

$$c_x = \frac{D_x}{D_{x\text{-cm}} - D_x} c_{\text{cm}} \quad (23)$$

Решение типовых задач

1. В мерные колбы емкостью $100,0 \text{ см}^3$ поместили соответственно $1,0$; $2,0$; $3,0$; $4,0$; $5,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора Al^{3+} с концентрацией $0,1 \text{ мг/см}^3$. После проведения реакции с алюминатом оптические плотности равны $0,12$; $0,24$; $0,36$; $0,50$; $0,63$. оптические плотности анализируемых растворов $0,30$ и $0,55$. Вычислить концентрации растворов в мг/дм^3 .

Решение : рассчитаем концентрацию (мг/дм^3) Al^{3+} в стандартных растворах

$$\frac{0,1 \cdot 1000}{100} \text{ мг/дм}^3$$

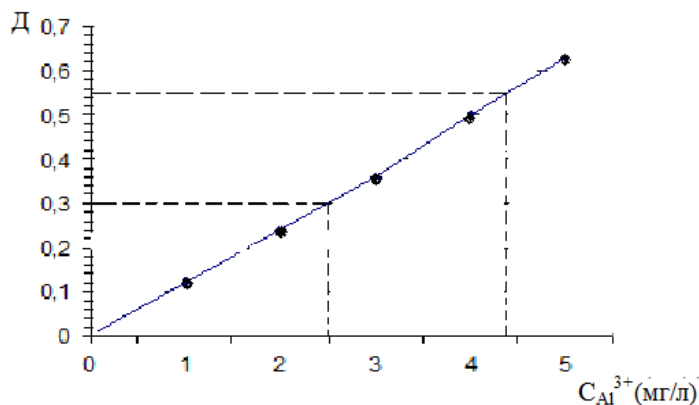
$$\frac{0,2 \cdot 1000}{100} \text{ мг/дм}^3$$

$$\frac{0,3 \cdot 1000}{100} \text{ мг/дм}^3$$

$$\frac{0,4 \cdot 1000}{100} \text{ мг/дм}^3$$

$$\frac{0,5 \cdot 1000}{100} \text{ мг/дм}^3$$

Построим график



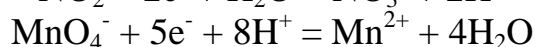
Градуировочный график линеен и выходит из начала координат. По графику найдем содержание Al^{3+} соответственно $2,5 \text{ мг/дм}^3$ и $4,5 \text{ мг/дм}^3$.

3. При фотометрическом титровании $10,00 \text{ см}^3$ раствора NaNO_2 раствором KMnO_4 с $N = 0,05$ получили следующие данные:

$V(\text{KMnO}_4), \text{ см}^3$	0	0,5	1,0	1,25	1,50	1,75	2,0
D	0,11	0,11	0,11	0,11	0,15	0,18	0,23

Вычислить концентрацию NaNO_3 , г/л.

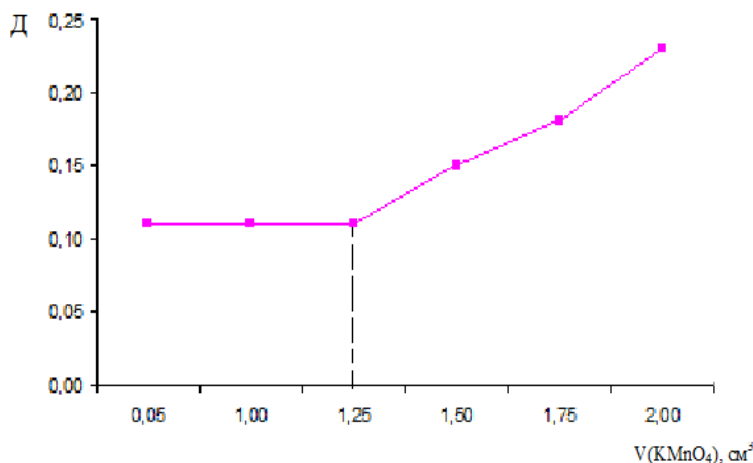
Решение: при титровании протекает реакция:



Такой вид титрования называется реверсным. При титровании, до наступления эквивалентной точки оптическая плотность не меняется, так

как KMnO_4 восстанавливаясь NaNO_2 переходит в неокрашенный Mn^{2+} . После эквивалентной точки в растворе появляется избыток KMnO_4 , придающий раствору малиновую окраску, которая увеличивается по мере добавления новых порций титранта.

По результатам титрования строят кривую титрования. Точку эквивалентности находят по пересечению линейных участков кривой титрования.



Точка эквивалентности соответствует излому кривой $V(\text{KMnO}_4)=1,25 \text{ см}^3$. Содержание NaNO_2 , г/л вычисляют по формуле:

$$\text{г/л NaNO}_2 = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot N(\text{KMnO}_4) \cdot 69}{V(\text{образца})}$$

Электрохимия

В современной аналитической химии все методы анализа можно разделить на три большие группы: химические, физические и физико-химические.

Химические методы анализа основаны на химических реакциях, протекающих в растворах, расплавах, твердых телах и газах, – реакциях нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окисления – восстановления.

Под термином “физические методы анализа” объединяют все методы, в которых не применяются химические или электрохимические реакции. При анализе многими физическими методами анализируемое вещество не меняет свой состав.

В физико-химических методах анализа используют химические или электрохимические реакции и анализ ведется на основе исследования

зависимости между химическим составом и каким-либо физико-химическим свойством равновесной или неравновесной химической системы. Так как для проведения анализа в физических или физико-химических методах используются измерительные приборы, то данные методы иногда объединяют под общим названием – инструментальные.

Среди физико-химических методов анализа большое место занимают электрохимические методы вследствие их многообразия, высокой чувствительности и точности результатов, безынерционности, экспрессности и возможности автоматизации.

Электрохимические методы – это методы качественного и количественного анализа веществ, основанные на электрохимических явлениях в исследуемой среде или на границе соприкасающихся фаз и связанные с изменением структуры, химического состава или концентрации. В зависимости от измеряемого параметра в современной электрохимии выделяют следующие группы методов:

- потенциометрию и потенциометрическое титрование (методы, основанные на измерении потенциала электрода);
- кондуктометрические методы (измерение электропроводности);
- кулонометрические методы (определение концентрации по количеству электричества);
- электрогравиметрия (выделение вещества на электроде в процессе электролиза);
- вольтамперометрические методы (определение вещества по величине тока).
- Электрохимические методы являются не только методами анализа, но и методами физико-химического исследования. Благодаря им можно изучать термодинамические равновесие, кинетику и механизм протекания химических и электрохимических реакций, строение и состав неорганических и органических соединений. В качестве аналитических методов электрохимические методы используют при анализе различных объектов (экология, медицина, промышленность, технология и т. д.).

Раздел 2. Потенциометрия

Введение

Потенциометрия является одним из основных методов электрохимического анализа и основана на измерении потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор. Потенциал электрода меняется при изменении концентрации (точнее активности) ионов,

которыми обменивается электрод с раствором. На этом основании можно получить количественную информацию о составе раствора в соответствии с уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{ред}}} \quad (1)$$

Необходимая для измерения установка состоит из пары электродов - электрода сравнения и индикаторного электрода, а также прибора для измерения потенциала.

Широкое распространение получили приборы для измерения разности потенциалов, представляющие собой высокоомные вольтметры.

Такие приборы заводского изготовления обычно называют рН-метрами или иономерами, поскольку они предназначены для измерения потенциала ячеек, содержащих рН-чувствительный стеклянный электрод высокого сопротивления или соответствующий ионоактивный электрод. Шкала этих приборов калибруется как в милливольтках, так и единицах рН.

Интенсивное развитие потенциометрии связано с появлением разнообразных типов ионоселективных электродов, позволяющих проводить прямое определение концентрации многих ионов в растворе.

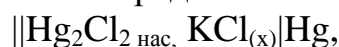
Потенциометрические методы анализа подразделяют на прямую потенциометрию (ионометрию), основанную на использовании уравнения Нернста (1) для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи потенциал у соответствующего электрода и потенциометрическое титрование. В этом методе эквивалентную точку определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи эквивалентной точки.

Для измерения потенциала используют пару подходящих электродов, один из которых называется электродом сравнения, а другой - индикаторным.

Электроды сравнения

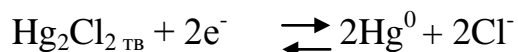
Для многих электрохимических методов желательно иметь полуэлемент, потенциал которого был бы известен, постоянен и совершенно не зависел от состава изучаемого раствора. Он называется электродом сравнения, сохраняет практически постоянный и воспроизводимый потенциал при прохождении достаточно малых токов. К числу электродов сравнения относят каломельный и хлорсеребряный электроды.

Каломельный электрод можно представить в виде:



где x – молярная концентрация хлорида калия.

Электродная реакция описывается уравнением:



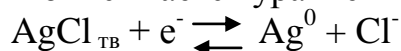
Потенциал каломельного электрода относительно стандартного водородного электрода равен 0,242 В при 25⁰С.

Серебряный электрод, погруженный в раствор KCl, насыщенный хлоридом серебра, образует систему, аналогичную каломельному электроду:



где x – молярная концентрация KCl.

Электродная реакция описывается уравнением:



Потенциал хлорсеребряного электрода относительно стандартного водородного электрода равен 0,1976 В при 25⁰С.

Индикаторные электроды

Электрод, используемый в анализируемом растворе в паре с электродом сравнения, называется индикаторным, его потенциал зависит от концентрации определяемого вещества. Индикаторные электроды бывают двух типов – металлические и мембранные.

В качестве индикаторных электродов можно использовать металлы, способные давать обратимые полуреакции, например: Ag, Cu, Hg, Pb, Cd. потенциалы этих металлов воспроизводимы и предсказуемо отражают активности их ионов в растворе. Однако не все металлы пригодны для изготовления индикаторных электродов, поскольку для них характерны невоспроизводимые потенциалы, зависящие от напряжений или кристаллических деформаций в их структуре и от образования окисных слоев на их поверхности. К таким металлам относят Fe, Ni, Co, W, Cr.

Металлические индикаторные электроды служат не только для определения собственных ионов, косвенно они чувствительны к анионам, образующим малорастворимые соли с катионами. В этом случае необходимо только насытить изучаемый раствор малорастворимой солью. Например, потенциал серебряного электрода будет правильно отражать концентрацию Cl⁻ ионов в растворе, насыщенном AgCl.

В зависимости от материала мембраны электроды удобно разделить на четыре категории:

- 1) стеклянные электроды;
- 2) электроды с жидкими мембранами;
- 3) электроды с твердыми мембранами;
- 4) электроды с газочувствительными мембранами.

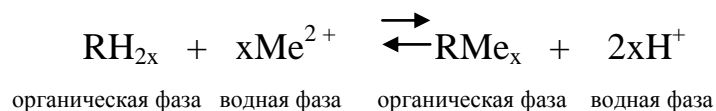
Более детально рассмотрим стеклянный электрод. Он изготавливается из pH-чувствительного стекла, припаянного к концу

толстостенной стеклянной трубки. Образующуюся грушу заполняют раствором HCl (0,1 M), насыщенным AgCl. В раствор погружают серебряную проволоку, которая служит внешним выводом к одному из полюсов прибора для измерения потенциала. Серебряный электрод селективен по отношению к ионам водорода. Фактически чувствительной к измерению pH среды является тонкая стеклянная мембрана на кончике электрода. Для изготовления pH-чувствительного стекла используют составы, содержащие 22% Na₂O, 6% CaO, 72% SiO₂. Стекло такого состава обладает высокой специфичностью до pH=9. При более высоких pH мембрана становится чувствительной по отношению к ионам Na⁺.

Следует отметить, что негигроскопичные стекла не обладают селективностью по отношению к ионам водорода. Поэтому электрод перед настройкой должен вымачиваться в течение 8 ч. По окончании работы он вновь должен быть погружен в воду.

Применение жидких мембран основано на том, что они обладают потенциалом, устанавливающимся на поверхности между анализируемым раствором и несмешивающейся жидкостью, селективно реагирующей с определенным ионом. Электрод с жидкой мембраной отличается от стеклянного только тем, что раствор с известной и постоянной активностью отделен от анализируемого раствора тонким слоем несмешивающейся с водой органической жидкостью.

Органическая жидкость представляет собой нелетучий несмешивающийся с водой органический ионит, содержащий кислотные, основные или хелатообразующие функциональные группы. Если устанавливается равновесие с водным раствором двухзарядного катиона, то этот процесс можно представить следующим образом:



Путем многократной обработки жидкий ионит можно практически полностью превратить в катионную форму RMe_x, и в таком виде он применяется в электродах для определения Meⁿ⁺.

Наибольший интерес с практической точки зрения представляют Са и К – электроды. Эти электроды имеют большое значение как для технологических и научных исследований, так и в медицине.

В Са-электроде ионитом служит эфир фосфорной кислоты с двумя алифатическими радикалами, растворенный в полярном растворителе. Сродство эфира с кальцием определяет селективность электрода. Чувствительность электрода к ионам кальция в 50 раз превышает его чувствительность к ионам Mg²⁺ и в 1000 раз к Na⁺ и K⁺. Электрод может применяться для определения активности ионов кальция в растворах с концентрацией 10⁻⁵ г-ион/л и выше.

К-электрод должен определять малые количества калия на фоне значительных количеств натрия. В К-электроде в качестве жидкой мембраны используется антибиотик валиномицин, обладающий значительно большим сродством с калием, чем с натрием. Применяют раствор валиномицина в дифениловом эфире. При определении калия в присутствии натрия такая жидкая мембрана характеризуется коэффициентами селективности больше 10000.

Отечественной промышленностью освоен выпуск селективных электродов с жидкими мембранами на Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- .

Перспективно применение электродов с твердыми мембранами. Подобно тому, как некоторые стекла селективны к катионам, мембрана, обладающая катионными пустотами, селективна к анионам. Описаны и используются электроды с твердыми мембранами на Cl^- , Br^- , I^- , Cd^{2+} , Cu^{2+} , CN^- , S^{2-} , SCN^- .

Потенциометрические измерения

На завершающей стадии анализа часто используют прямое потенциометрическое измерение. Методика таких измерений проста и состоит в том, что сравнивается потенциал индикаторного электрода в растворе определяемого вещества с потенциалом этого же электрода, погруженного в стандартный раствор того же вещества. Измерив потенциал электрода для растворов известной концентрации или активности, можно построить калибровочный график, по которому затем можно найти концентрацию (активность) раствора того же вещества, измерив в тех же условиях потенциал раствора. Метод калибровки сочетает такие достоинства, как простота, экспрессность, пригодность для длительного определения.

Потенциометрическое титрование

С помощью подходящего индикаторного электрода удобно устанавливать точку эквивалентности. Этот метод особенно удобен при определении мутных и окрашенных растворов. Потенциометрический метод может быть использован для всех видов титрования: кислотно-основного, окислительно-восстановительного, комплексонометрического, осадительного.

При определении вещества потенциометрическим методом необходимо иметь в виду следующее:

- 1) чувствительность метода определяется правильным выбором индикаторного электрода;

- 2) величина скачка вблизи точки тем больше, чем выше концентрации стандартного и исследуемого растворов;
- 3) величина скачка также зависит от константы ионизации слабой кислоты или слабого основания и тем больше, чем больше соответствующая константа;
- 4) в случае титрования смесей двух или более веществ сначала оттитровывается вещество, имеющее более высокую степень ионизации, окислительно-восстановительный потенциал, величину ПР или устойчивость образующегося комплексного соединения;
- 5) в начале титрования титрант можно приливать большими порциями, а вблизи эквивалентной точки (на это укажут большие изменения показаний прибора) стандартный раствор следует приливать одинаковыми порциями не более 0,2 мл.

Для определения конечной точки титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой в построении графика зависимости pX от объема приливаемого титранта (рис. 1а). Конечную точку титрования определяют как среднюю точку участка, соответствующего вертикального подъема кривой. Однако этот способ не всегда позволяет зафиксировать конечную точку титрования, особенно в случае титрования смесей веществ либо веществ, отличающихся малыми значениями соответствующего физико-химического параметра (константа нестойкости, окислительно-восстановительный потенциал и т.д.).

Другие способы расчета конечной точки состоят в определении изменения потенциала на единицу изменения объема $\Delta pX/\Delta V$ от объема титранта (рис. 1б) либо в определении точки, в которой вторая производная $\Delta^2 pX/\Delta V^2$ от объема титранта равна нулю (рис. 1в).

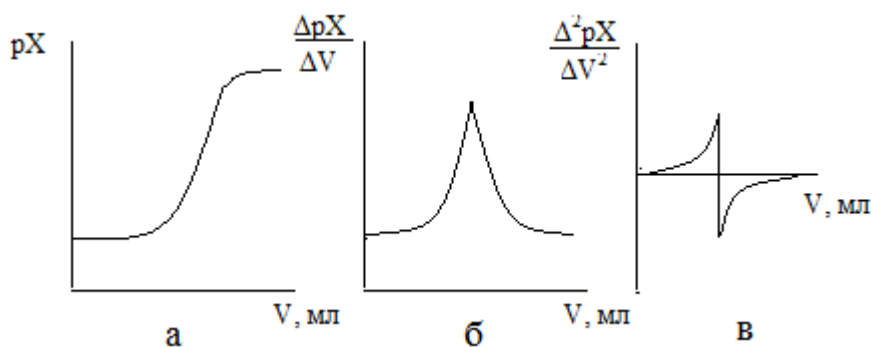


Рисунок 1. – Обработка кривых титрования

Иономеры и рН-метры

Для определения разности потенциалов используют высокоомные вольтметры заводского изготовления, шкала которых откалибрована в

единицах pH и милливольтмах. В число таких приборов входят ЭВ-74, pH-340, pH-510 «Эксперт – 001» и др.

В качестве электродов сравнения чаще используют хлорсеребряный электрод, в качестве индикаторных – стеклянный (для контроля pH среды), платиновый (для контроля окислительно-восстановительного потенциала), ионоселективные – серебряный (для контроля галогенидов), калиевый, кальциевый, фторидный и др.

Решение типовых задач

1. В стандартных растворах CaCl_2 с различной концентрацией ионов Ca^{2+} измерили электродный потенциал Ca^{2+} -селективным электродом относительно хлорсеребряного:

$C(\text{Ca}^{2+})$, моль/дм ³	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
E, мВ	100,0	46,0	-7,0	-60,0

Навеску CaCl_2 ($m = 0,5000$ г) поместили в мерную колбу, емкостью 200 см^3 , растворили и довели до метки. Электродный потенциал Ca^{2+} -селективного электрода (E_x) в полученном растворе составил $34,0$ мВ. Вычислить массовую долю кальция в образце.

Решение: по результатам измерения электродного потенциала Ca^{2+} -селективного электрода в стандартных растворах CaCl_2 строят калибровочный график в координатах $E-pC(\text{Ca}^{2+})$ (рис. 3). По графику находят, что при $E_x = 34,0$ мВ $pC(\text{Ca}^{2+}) = 2,25$ и $C(\text{Ca}^{2+}) = 5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Масса Ca^{2+} в растворе :

$$m(\text{Ca}^{2+}) = C(\text{Ca}^{2+}) \cdot V \cdot A,$$

где V – объем приготовленного раствора, см³;

A – атомная масса Ca^{2+} , г/атом.

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 5,6 \cdot 10^{-3} \cdot 200 \cdot 40 = 44,8 \text{ мг}$$

Массовая доля Ca^{2+} в анализируемой соли CaCl_2 :

$$\frac{44,8}{500} = 0,0896$$

При расчетах с применением графика в стандартные и исследуемые растворы вводят одинаковое количество индифферентного электролита для поддержания постоянной ионной силы растворов.

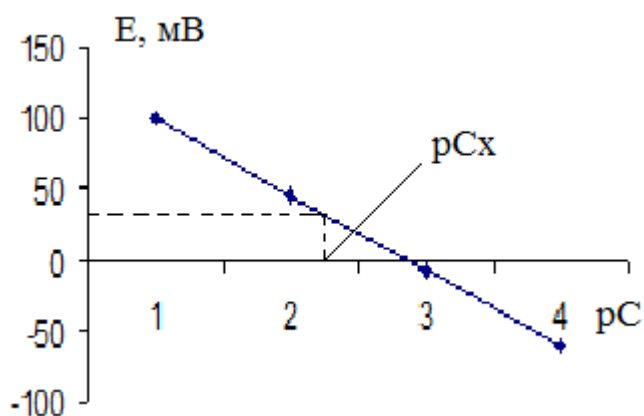


Рисунок 3. – Калибровочный график

2. Анализируемый раствор метиламина – CH_3NH_2 объемом $20,00 \text{ см}^3$ разбавили в мерной колбе до $100,00 \text{ см}^3$. Пробу полученного раствора $10,00 \text{ см}^3$ оттитровали потенциометрически $0,1000 \text{ н}$ HCl со стеклянным электродом. Построить кривую титрования в координатах $pH-V$ и определить концентрацию метиламина по следующим данным:

$V_{\text{HCl}}, \text{ см}^3$	12,0	15,0	17,0	17,5	17,8	18,0	18,2	18,5	19,0
pH	10,36	9,96	9,43	9,17	8,28	5,99	3,28	2,84	2,58

Строим кривую титрования: из середины вертикального участка опускаем перпендикуляр. Эквивалентный объем равен $18,0 \text{ см}^3$. При реакции метиламина с HCl протекает реакция $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$. Поэтому эквивалент метиламина равен M/I . Содержание CH_3NH_2 рассчитываем по формуле:

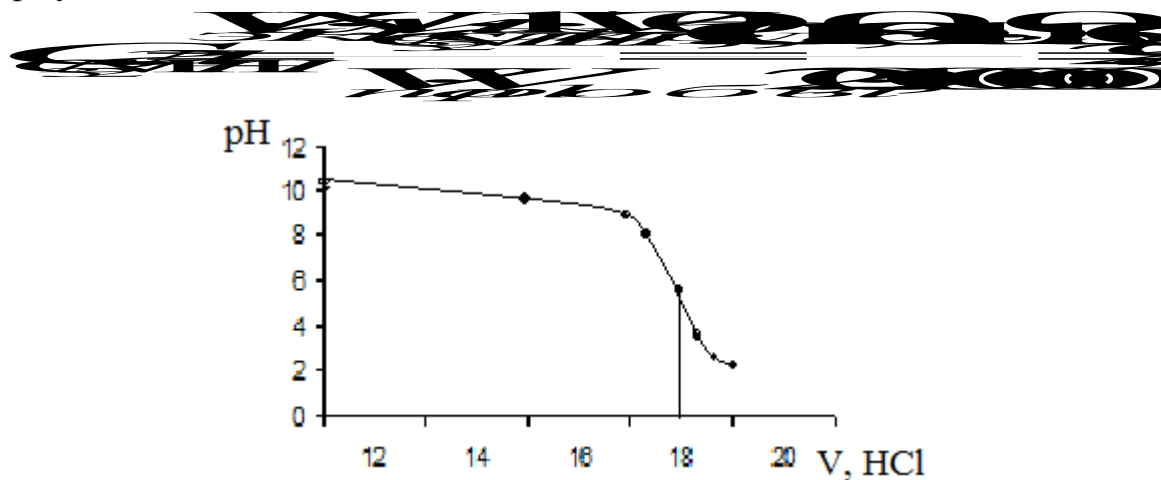


Рисунок 4. – Кривая титрования

РАЗДЕЛ 3. КУЛОНОМЕТРИЯ

Введение

Основные принципы и технические основы кулонометрического анализа были определены Н. Сандом в 1907 г. Практическое использование кулонометрии долгое время сдерживало отсутствие специального оборудования. Широкое применение началось лишь с 1942 г., после создания А. Хиклингом устройства для автоматического контроля потенциала, названного им потенциостатом. Первая обобщающая монография «Кулонометрический анализ» была опубликована К. Абрешом и И. Классеном в 1961 г. Кулонометрия – единственный количественный метод анализа, не использующий зависимость свойства исследуемой системы от концентрации определяемого вещества, т.к. основан на контроле непосредственно числа электронов, участвующих в реакции. Этим обусловлены высокая чувствительность и низкий предел определяемых концентраций (от 10^{-8} до 10^{-9} М); применимость как к концентрированным, так и разбавленным растворам; отсутствие проблем, связанных с приготовлением, хранением и стандартизацией титрантов, возможность проведения анализа малыми их количествами, генерируемыми непосредственно в зоне реакции.

Теоретические основы. Сущность и классификация методов

Кулонометрический анализ основан на определении количества электричества, затраченного для электрохимического превращения исследуемого вещества или электроактивных реагента, продукта химической реакции с участием определяемого компонента.

При введении в раствор двух электродов и электрическом внешнем соединении их возникают электрохимические системы следующих типов:

- электролитическая ванна, потребляющая электрическую энергию из внешней цепи;
- гальванический элемент, отдающий электроэнергию во внешнюю цепь.

В местах контакта проводников I и II рода механизм передачи тока меняется, ионы электролита разряжаются (полностью или частично) на одном из электродов, а нейтральные атомы (группы атомов) приобретают заряд на другом. Химические превращения, сопровождающие эти процессы, называются электролизом. При электролизе более положительный электрод считают анодом, а более отрицательный – катодом. Соответственно названия ионов, движущихся к аноду – анионы, а к катоду – катионы.

Соотношения между количеством прошедшего электричества и массой вещества, выделившегося при электролизе, открыты Майклом Фарадеем (1791-1867) в 1833 г. (I, II законы Фарадея). Они могут быть выражены электрохимическим эквивалентом (1):

$$M(A) = \frac{Q}{F} \cdot M(A) \quad (1)$$

где $M(A)$ – вес одного моля вещества (или атомная масса грамматомы его);

F – постоянная Фарадея, т.е. количество электричества, необходимого для электрохимического превращения 1 г-экв вещества, определяется по произведению (2):

$$F = N_A \cdot e \quad (2)$$

где N_A – постоянная Авогадро, моль⁻¹;

e – элементарный заряд электрона, Кл.

Таким образом, величина F численно равна заряду 1 моля электронов, участвующих в процессе.

При прохождении тока через электрохимическую систему требуется движущая сила или потенциал для преодоления сопротивления атомов, ионов их движению к электродам. Эта сила по закону Ома равна произведению величины тока (I , А) на сопротивление ячейки (R , Ом). Омическое падение напряжения IR приводит к увеличению потенциала, необходимого для работы электрохимической ванны, или к уменьшению измеряемого потенциала гальванического элемента.

В общем случае (3):

$$\begin{aligned} E_{\text{к}} &= \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} - IR \\ E_{\text{а}} &= \varphi_{\text{а}} - \varphi_{\text{к}} - IR \end{aligned} \quad (3)$$

где $\varphi_{\text{к}}$ и $\varphi_{\text{а}}$ – потенциалы катода и анода.

Следует отметить, что полного подчинения закону Ома в проводниках II рода нет. При достаточной силе тока наблюдаются отклонения вследствие электродных явлений или поляризации. Различают поляризацию:

- концентрационную (силы диффузии, электростатического притяжения и механического перемешивания не обеспечивают массопереноса реагирующего вещества к поверхности электрода или отвода от нее со скоростью, достаточной для поддержания теоретически рассчитанной по закону Ома силы тока);

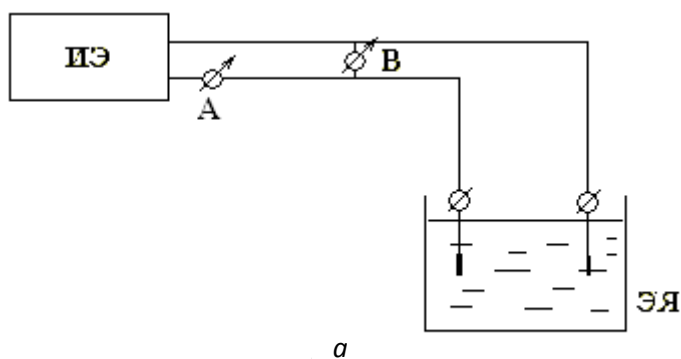
- кинетическую (обусловлена малой скоростью электрохимической реакции на электроде). При этом сила тока контролируется скоростью переноса электронов, а не массопереносом реагирующего вещества.

Содержание в растворе веществ, способных электроокисляться или электровосстанавливаться на электродах, снижает их поляризацию, смещая систему к равновесному состоянию.

Таким образом, процессы, протекающие в электрохимической системе в значительной степени зависят от вида, концентрации компонентов межэлектродного раствора и могут быть проконтролированы с использованием измерительной схемы, упрощенно представленной на рис. 1.а.

Согласование подобных схем с IBM-совместимыми компьютерами позволяет создать виртуальные измерительные комплексы, т.е. системы сбора и обработки информации.

Аналитические сигналы со стандартных приборов (амперметры, вольтметры), имеющих самые разные выходные параметры и пределы, обрабатываются достаточно простыми устройствами. Например, в случае контроля тока может быть использована микросхема MAX 471, содержащая несколько операционных усилителей (рис. 1.б). Диод D 5 обеспечивает индикацию измеряемого тока, что может оказаться необходимым, например, в случае снятия полных вольтамперных зависимостей. Виртуальный вольтметр может быть перепрограммирован в термокомпенсатор для потенциометрии (программа DE GRES.BAS), т.к. стабилитроны серии LM имеют значительные температурные коэффициенты напряжения (10 мВ/К). Так, рабочие диапазоны температур LM-335 от 233 до 373 К; LM-135 от 233 до 423 К (соответственно, выходные напряжения 2,23÷4,23 В). Эти параметры соответствуют интерфейсному устройству, в качестве которого целесообразно использование аналого-цифровых преобразователей (АЦП), например, на базе сдвоенного операционного усилителя LM-358 (0÷5 В), подключаемого к стандартным последовательным или параллельным портам ПК. При этом, как правило, достаточно коэффициента усиления в интервале 10÷100.



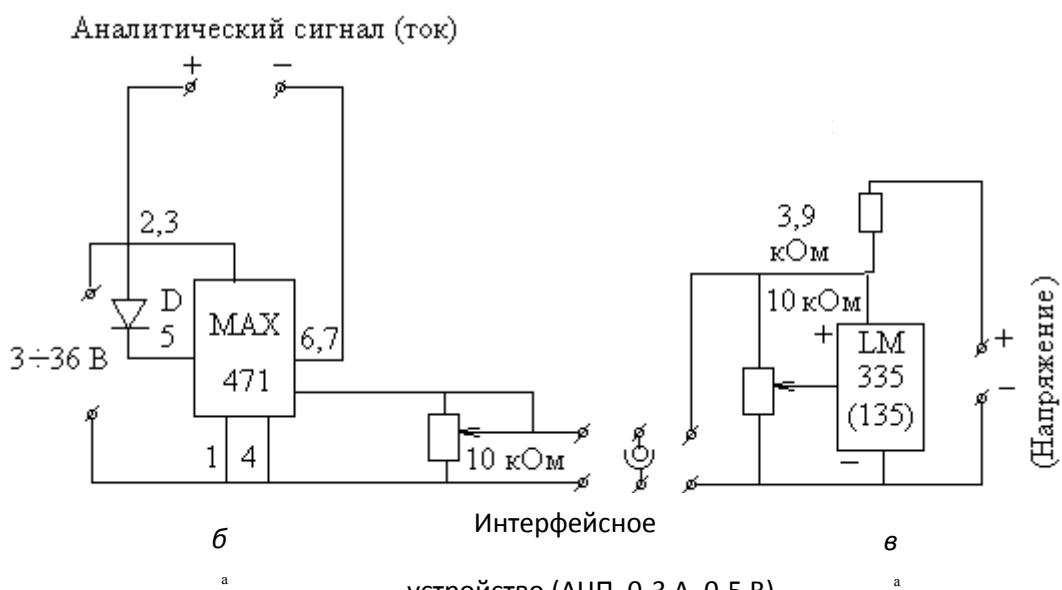


Рис. 1. Схема измерения параметров электрохимической системы и согласования амперметра и вольтметра с IBM-совместимыми компьютерами:

а – измерительная схема; б – схема согласования амперметра;

В – схема согласования вольтметра;

ИЭ – источник электроэнергии с регулируемым напряжением (током);

А – амперметр; В – вольтметр; ЭЯ – электрохимическая ячейка

Программное обеспечение и драйверы этих и подобных устройств находятся на сервере <http://www.dmk.ru> или могут быть заказаны по e-mail: Icard@Icard.ru.

Согласно объединенному закону Фарадея, масса электроактивного компонента раствора (m , г) может быть определена по уравнению(4):

$$m = \frac{MAC}{nF}, \quad (4)$$

где Q – количество электричества в кулонах.

Очевидно, что данное соотношение правомерно лишь при эффективности тока, близкой к 100 %, т.е. отсутствии конкурирующих процессов.

Стабильность и количественное протекание конкретной реакции можно обеспечить созданием определенных условий ее проведения.

А. Лингейн классифицировал методы кулонометрии в соответствии с электрическими параметрами, поддерживаемыми постоянными в ходе анализа, на три группы:

а) гальваностатические, т.е. при $I = \text{const.}$

В этом случае потенциал рабочего (генераторного) электрода соответствует контролируемому электродному процессу лишь при количестве электроактивного вещества, достаточном для переноса приложенного тока. Снижение концентрации изменяет потенциал до значений, допускающих протекание других процессов, поддерживающих приложенный ток. Полное количество прошедшего через раствор электричества определяется произведением величины тока на время (5):

$$Q = It ; \quad (5)$$

б) потенциалостатический, т.е. при $E_{яч.} = \text{const.}$

Такой анализ при постоянстве приложенного на ячейку напряжения обеспечивает бóльшую селективность, т.к. величина $E_{яч.}$ может быть достаточно малой, и при прекращении контролируемого электрохимического процесса потенциал рабочего электрода не способен сместиться до величины, достаточной для протекания побочной реакции. Особенностью этого контроля является его продолжительность, обусловленная малыми токами;

в) потенциостатический, т.е. при $\varphi_{эл} = \text{const.}$

Выбранный потенциал рабочего электрода, определяемый как ЭДС между ним и электродом сравнения, обеспечивает в данном случае не только селективность анализа, но и наиболее оптимальный (максимальный) при данных условиях ток электролиза. Необходимая величина ЭДС поддерживается путем изменения полного напряжения на ячейке $E_{яч.}$, приложенного на рабочий и третий, вспомогательный, электрод. При этом происходит компенсация изменений в ходе анализа потенциалов электродов и перенапряжений.

При потенциало- и потенциостатическом контроле количество прошедшего электричества определяют интегрированием (6):

$$Q = \int_0^I Idt , \quad (6)$$

Вне зависимости от поддерживаемых постоянными тока или потенциалов ($E_{яч.}$, $\varphi_{эл}$), кулонометрию подразделяют на прямую и косвенную (кулонометрическое титрование).

В прямой кулонометрии имеет место непосредственное электроокисление или электровосстановление определяемого вещества на электроде. При реализации прямой кулонометрии работают, как правило, в потенциостатическом режиме, поддерживая потенциал рабочего электрода на уровне, обеспечивающем предельный диффузионный ток. Гальваностатический режим в прямой кулонометрии применяют только в случаях, когда определяемое вещество находится на рабочем электроде в твердом состоянии или когда его предварительно выделяют при любом режиме на электрод в виде твердой фазы, растворяемой затем при $I = \text{const}$ до появления скачка потенциала.

При кулонометрическом титровании в систему вносят электроактивный реагент, а продукты электролиза химически взаимодействуют с определяемым веществом. Момент завершения реакции определяемого компонента с генерируемым веществом фиксируют визуально по изменению окраски предварительно введенного индикатора или инструментально с использованием потенцио-, амперо- или фотометрии.

Наиболее распространено кулонометрическое титрование при постоянном токе. При этом выход по току (η , %) определяется по уравнению(7):

$$\eta = \frac{i_{\infty} - i}{i_{\infty}} \cdot 100 \quad (7)$$

где i_{∞} и i – плотности тока электролиза в присутствии вспомогательного реагента и без него, соответственно, при одном и том же значении потенциала.

В качестве материала рабочих (генераторных) электродов, на которых протекает заложенная в основу кулонометрического анализа электрохимическая реакция, используют, как правило, платину (для анодных процессов) или ртуть (для катодных). Эти же материалы применяют и для изготовления вспомогательных электродов. При потенциостатическом кулонометрировании в ячейку дополнительно помещают электроды сравнения, относительно которых контролируется потенциал генераторного электрода. Для поддержания постоянства силы тока или потенциалов при протекании электрохимических или химических процессов в системе используют гальваностаты (амперостаты) или потенциостаты. Оптимально наличие универсальных устройств, обеспечивающих высокий уровень стабилизации и регулирования как по току, так и по напряжению. Лучшими являются блоки питания типа «Tesla», классифицируемые по интервалам этих величин. Для измерения полного количества электричества, прошедшего через ячейку в ходе анализа используют интегральные электронные кулонометры для измерений в диапазоне $10^{-5} \div 10^4$ Кл при точности 0,1 % и скорости внутреннего дрейфа во время интегрирования менее 10^{-7} Кл/с. Наиболее распространены кулонометры, содержащие в основе:

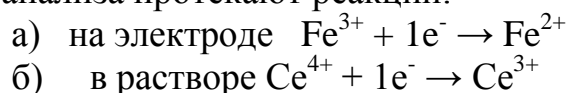
- операционный усилитель, в цепи обратной связи имеющий конденсатор, работающий практически без утечек. По величине напряжения на конденсаторе определяется заряд, прямо пропорциональный прошедшему за определенное время току;
- преобразователь напряжения на прецизионном резисторе в частоту, измеряемую пересчетной схемой. Такая система отличается более высокими линейностью и быстродействием.

В обоих случаях кулонометры градуируются для получения отсчетов в кулонах или микрограмм-эквивалентах. В качестве первичных стандартов для прецизионных калибровок используют, как правило, химические кулонометры, например, работающие на принципе контроля растворения серебра. Получаемые на нем значения электрохимического эквивалента серебра ($1,117972 \pm 0,000019$ мг/Кл) и числа Фарадея ($96490,0 \pm 2,4$ Кл/моль) позволяют работать в диапазоне $0,015 \div 75$ Кл со стандартным отклонением 0,096 %.

Решение типовых задач

Задача 1. При кулонометрическом титровании пробы четырехвалентного церия объемом 5,00 мл электрогенерируемыми ионами двухвалентного железа при силе тока 24,0 мА потребовалось 100 секунд. Определить содержание (г/л) Ce^{4+} в исследуемом растворе.

Решение. В ходе анализа протекают реакции:



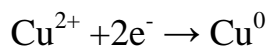
В соответствии с объединенным законом Фарадея (4):

$$C_{\text{Ce}} = \frac{A \cdot I \cdot t}{n F V_{\text{np}}}, \text{ (г/л)}$$

После подстановки численных значений:

$$C_{\text{Ce}} = \frac{1 \cdot 24 \cdot 100}{1 \cdot 96488} = 0,248 \text{ г/л.}$$

Задача 2. Навеску латунного припоя 0,6578 г растворили и через полученный раствор в течении 20,0 мин пропускали ток силой 1,0 А. При анализе на катоде количественно выделилась медь по реакции (выход по току 80%):



Определить процентное содержание (А%) меди в припое.

Решение. Определим количество электричества, затраченного на анализ:

$$Q = 1200 \text{ Кл (А} \cdot \text{с)}$$

Массу меди, выделившейся на катоде, рассчитываем по уравнению Фарадея (4):

$$m_{\text{Cu}} = \frac{A \cdot Q}{n F} = 0,43 \text{ г}$$

Тогда процентное содержание меди в припое (А%) равно:

$$A_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{прип}}} = 65,7\%$$

Задача 3. На полное восстановление цинка из пробы 10,00 мл при силе тока 100 мА затрачено 26 мин. Определить содержание цинка (г) в пробе и молярную концентрацию его в исследуемом растворе.

Решение. Содержание цинка в пробе (г) находим по уравнению Фарадея(4):

$$m_{\text{Zn}} = \frac{A_{\text{Zn}} \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = 0,164 \text{ г.}$$

Число молей цинка в одном литре исследуемого раствора:

$$A_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{n \cdot F} = 0,00164 \text{ г-моль/л.}$$

Задача 4. При кулонометрическом контроле раствора, содержащего ионы трехвалентного металла при силе тока 1,0 А затрачено 15 минут. В ходе анализа масса катода увеличилась на 0,6497 г. Какой металл содержался в исследуемом растворе, если выход по тку составил 100%?

Решение. Используя уравнение Фарадея (4), рассчитаем атомную массу количественно выделившегося на рабочем (генераторном) электроде металла:

$$A_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{Me}} \cdot n \cdot F}{I \cdot t} = 208,98$$

По периодической системе (таблице) химических элементов Д. И. Менделеева определяем наличие в исследуемом растворе висмута ($A_{\text{м}}=208,98$).

Раздел 4. ПОЛЯРОГРАФИЯ

Метод полярографии предложен для анализа чешским ученым Ярославом Гейровским (1890-1967) в 1922 г. Первый полярограф Я. Гейровский и М. Шиката сконструировали в 1925 г. Я. Гейровский руководил созданным в Праге в 1946 г. институтом полярографии. В 1959 г. за создание и развитие метода удостоен Нобелевской премии.

Основными преимуществами полярографии являются возможности одновременного качественного и количественного контроля проб, определения ряда ионов при их совместном присутствии без предварительного разделения, проведения повторных анализов одной и той же пробы (неразрушающий контроль).

Теоретические основы

1. Сущность и основные закономерности метода

Наложенное на электролитическую ячейку напряжение E вызывает поляризацию анода, катода и расходуется на прохождение тока через раствор (1):

$$E_{яч} = \varphi_a - \varphi_k + IR \quad (1)$$

При соблюдении условий:

а) R мало в присутствии индифферентного электролита (фона), т.е. падением напряжения в растворе можно пренебречь, $IR \rightarrow 0$.

б) соотношение электродных площадей $S_k \ll S_a$, следовательно, плотности тока (и величина поляризации на электродах) $i_k \gg i_a$ (А/см²), причем $\varphi_a = \text{const}$.

Имеем $E \approx -\varphi_k$ (катодная поляризация).

Аналогично при $S_k \gg S_a$, $i_k \ll i_a$, $\varphi_k = \text{const}$:

$E \approx \varphi_a$ (анодная поляризация).

Повышение накладываемого на ячейку напряжения обуславливает увеличение поляризации микроэлектрода. В качестве индикаторного микроэлектрода обычно используют капли ртути, вытекающие из капилляра. Электродом сравнения служит слой ртути, помещенной на дно электролизера. Схема типичной полярографической установки представлена на рис.1.

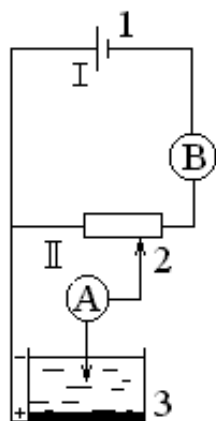


Рис.1. Схема полярографирования на ртутных электродах:

1 –источник напряжения (аккумулятор, стабилизированный выпрямитель); 2–регулятор напряжения (реостат); 3–ячейка; В – вольтметр, А – амперметр

Контроль величины тока, идущего через систему II позволяет судить о происходящих на микроэлектроде \leftrightarrow процессах. Получаемые зависимости $I = f(E)$ называются вольт-амперными кривыми или полярограммами (рис.2.1).

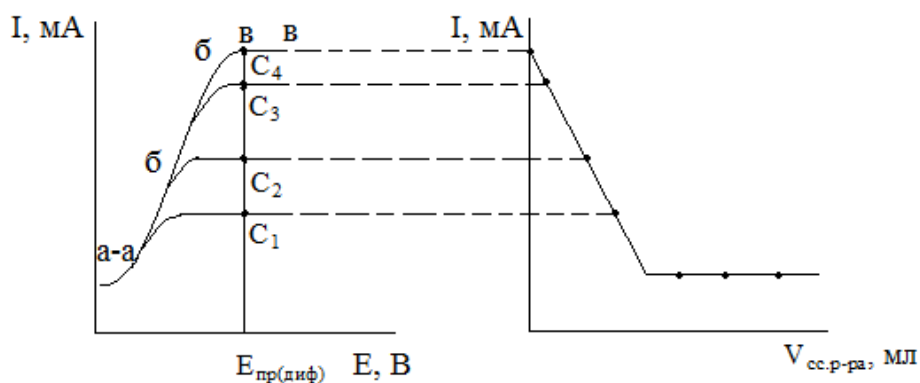


Рис.2. Полярограммы (2.1) электроактивного вещества при концентрациях

C_1, C_2, C_3, C_4 и кривая амперометрического титрования (2.2) этого вещества при потенциале E

Полярограмма каждого компонента состоит из 3 участков:

а - а) участок до достижения потенциала разряда компонента, например, на катоде—участок остаточного тока (2):

$$I_{\text{ост}} = I_k + I_{\text{ф}} \approx 10^{-7} \text{ A}, \quad (2)$$

где I_k — конденсаторный ток, обусловленный подходом (но не разрядом) катионов к микроэлектроду и образованием двойного электрического слоя (конденсатора);

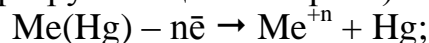
$I_{\text{ф}}$ — фарадеев ток, возникающий при разряде примесей, например, кислорода.

Некоторое увеличение $I_{\text{ост}}$ связано с возрастанием I_k , т.к. ток заряжения конденсатора совпадает по направлению с катодным током;

а - б) участок полярографической волны. При достижении потенциала восстановления ионов определяемого компонента (например, Me^{+n}) сила тока резко возрастает вследствие разряда их на микрокатоде:



После падения капли она соприкасается с анодом и металл снова переходит в раствор (неразрушающий контроль):



б - в) участок предельного тока. При достижении определенной величины тока устанавливается $I \approx \text{const}$. Это постоянство обусловлено достижением максимальной интенсивности подвода определяемых ионов к катоду за счет диффузии и уравниваем ее со скоростью разряда (3):

$$I_{\text{пред}} = I_{\text{мигр}} + I_{\text{дифф}}, \quad (3)$$

где $I_{\text{мигр}}$ — миграционный ток, обусловленный передвижением ионов под действием электрической силы (пропорционален градиенту электрического потенциала);

$I_{\text{дифф}}$ – диффузионный ток, поддерживаемый за счет диффузии ионов к электроду (пропорционален градиенту концентрации определяемого компонента).

При наличии в растворе нескольких компонентов полярографическая волна повторяется по мере достижения потенциалов разряжения второго, третьего и т.д. ионов (полярографический спектр).

S-образный вид полярограмм свидетельствует о возможности как качественного, так и количественного анализа исследуемых растворов. При качественном анализе исходят из того, что потенциал начала восстановления (или окисления) деполяризатора не совсем точно характеризует компонент, т.к. смещается в отрицательную область при уменьшении концентрации раствора. Для определения природы компонента корректнее пользоваться значением середины полярографической волны. При этом исходят из уравнения Гейровского-Ильковича (4):

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{\text{ог}}}{I_{\text{ог}} - I_{1/2}} \quad (4)$$

где $E_{1/2}$ и $I_{1/2}$ – потенциал и соответствующий ему ток полуволны.

Количественное определение концентрации искомого компонента осуществляют по значениям $I_{\text{пред}}$ используя уравнение, предложенное Д. Ильковичем в 1936 г. (5):

$$I_{\text{пред}} = \frac{2nADm}{\pi\tau} \quad (5)$$

n – число электронов, участвующих в реакции;

D – коэффициент диффузии, см²/с ;

m – масса капли ртути, г;

τ – период капания ртути, с.

или

$$I_{\text{пред}} = \frac{2nADm}{\pi\tau} \quad (5)$$

Для конкретного определяемого компонента (n , D постоянны) и капилляра ($m \cdot \tau = \text{const}$) при данной температуре (влияющей на D , m и τ) в случае обратимости процессов восстановления или окисления как ионов, так и нейтральных молекул (6)

$$I_{\text{пред}} = K^2 \quad (6)$$

2. Особенности полярографического метода

2.1. Применяемые электроды

Недостатками классических ртутных электродов являются ядовитость паров ртути, осцилляция (колебания тока при отрыве капли), применимость

их для водных растворов в интервале потенциалов от +0,3 до –1,5 В. При потенциалах выше 0,3 В начинается окисление ртути, при пониженных потенциалах (–1,6 В в кислых или –2,0 В в щелочных и нейтральных растворах) идет восстановление водорода. При необходимости работы в области более положительных потенциалов используют твердые микроэлектроды из платины, применяемой в пределах от –0,1 В (потенциал восстановления на Pt водорода) до +1,3 В (потенциал выделения кислорода). Помимо платиновых иногда применяют золотые, серебряные, графитовые и амальгамированные (пленочные) электроды. Малую скорость установления толщины диффузного слоя у твердых микроэлектродов компенсируют специальными приемами (вращение, вибрирование).

В качестве второго, неполяризующегося электрода используют каломельные, хлорсеребряные и другие классические электроды сравнения или металлические электроды с большой рабочей поверхностью.

2.2. Используемые реакции

Рассмотренные закономерности корректны только для обратимых электрохимических реакций, характеризующихся быстрым установлением равновесия между окисленной и восстановленной формами деполаризатора. Лишь в этом случае электрохимический процесс контролируется скоростью диффузии определяемого компонента.

Необратимость может быть экспериментально установлена и определяется соотношением:

$$\frac{E_{\text{окисл}}}{E_{\text{восст}}} \neq \frac{E_{\text{окисл}}}{E_{\text{восст}}}$$

Для обратимых процессов потенциал полуволны $E_{1/2}$ и предельный ток $I_{\text{пред}}$ строго зависят от концентрации компонента и условий проведения анализа. В 1953 г. П. Делахей показал, что электродный процесс является полярографически обратимым при константе скорости электрохимической реакции $K > 5 \cdot 10^{-5}$ см/с.

2.3. Применяемые среды

Предварительное введение индифферентного электролита (фона) или использование определенного растворителя преследует следующие цели:

- создание ионной силы раствора (μ), обеспечивающей достаточную электропроводность;
- достижение условий поступления ионов деполаризатора к микроэлектроду только за счет диффузии;
- поддержание определенной кислотности в случае зависимости восстановления или окисления компонента от pH среды и для предотвращения гидролиза солей;

– разделение и повышение четкости полярографических волн (например, за счет комплексообразования с участием отдельных компонентов).

На практике используют в качестве фонов для водных сред растворы KCl, K₂SO₄, KNO₃ и буферные смеси при концентрации их выше 0,1 М.

2.4. Образование ложных максимумов на полярограммах

В ряде случаев вместо ступенчатых полярограмм получают кривые с максимумами, отражающими появление (в определенном интервале напряжений) токов, не соответствующих токам диффузии. Различают max I, II – для ртутных капельных электродов, и III, IV – для твердых электродов. Максимумы I и II рода устраняет введение поверхностно-активных веществ (ПАВ), тормозящих движение ртути (универсальные – желатин, агар-агар или специфические, например, для положительно заряженной поверхности – кислоты, для отрицательно заряженной – основные красители).

Максимумы III и IV рода ПАВ не подавляются, а устраняются методически (III рода – наложением потенциала с меньшей скоростью, IV – дальнейшим резким повышением потенциала или использованием специальных приемов очистки электрода).

3. Методы анализа и расшифровки полярограмм

Методы полярографического анализа подразделяются на прямые и косвенные. Помимо классического, разработанного Гейровским, с развитием измерительной техники появились и другие методы прямой полярографии:

– разностная или дифференциальная, встречная полярография. Предложена независимо друг от друга Ж. Семерано (1942) и Е. Каневским (1944). Наложение в противоположных направлениях токов, протекающих через ячейку с фоном и ячейку с фоном и определяемым компонентом;

– осциллографическая (Л. Матесон, 1938) – с применением катодного осциллографа, позволяющего при быстром изменении потенциала изучать процессы, протекающие со скоростью до 10^{-7} с;

– переменноточковая (Ж. Баркер, 1952) – позволяющая устранять конденсаторные токи при наложении переменных напряжений прямоугольной формы, используя разные законы изменения токов во времени (t, c):

$$I_{\text{пульс}} = \frac{1}{t^2}, I_{\text{линей}} = \frac{t}{R},$$

где R – сопротивление, Ом;

c – емкость двойного электрического слоя, пФ;

– импульсная (Ж. Баркер, 1957) – получение точечных полярограмм при подаче импульсов напряжения в момент созревания капли ртути.

Применима как к обратимым, так и к необратимым реакциям, чувствительность повышается до $1,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л;

– каталитическая (П. Делахей, 1952) – используется при анализе малых количеств органических соединений путем снятия полярографических волн других, присутствующих в исследуемом растворе компонентов, имеющих более положительный потенциал восстановления.

В перечисленных методах полярограммы получают на автоматических полярографических установках, состоящих из электрохимической ячейки, устройства для подачи на нее возрастающего напряжения, измерителя тока.

Последующую расшифровку полярограмм производят, рассчитывая потенциалы полуволн и концентрацию:

а) по калибровочному графику, построенному по серии разведений стандартного раствора;

б) по стандартным растворам, используя уравнение:

$$C_x = C_{an} \frac{I_{ред} \cdot V_{an}}{I_{an} \cdot V_x}$$

или, после замены токов на высоты полярографических волн (7):

(7)

в) по добавке вещества известной концентрации:

$$\frac{I_{ред} C_{доб}}{I_{ред}^0} = \frac{I_{ред}}{I_{ред}^0} \cdot \frac{C_{доб}}{C_x}$$

или, после учета разбавления исследуемого раствора при введении добавки и преобразовании (8):

(8)

4. Амперометрическое титрование

Под косвенным методом полярографирования понимают процесс титрования, в котором установление момента эквивалентности основано на контроле величины диффузионного тока, изменяющегося при взаимодействии исследуемого вещества с титрантом (амперометрическое титрование, разработано С. Березиску под руководством Я. Гейровского).

Для применения к такой реакции амперометрии необходимо, чтобы после наложения потенциала хотя бы одно из участвующих в ней веществ восстанавливалось или окислялось (рис.2.2) на микроэлектроде при наблюдении зависимости $I_{пред} = f(C)$. Возможны следующие варианты

амперометрического анализа (соответствующие им графические зависимости $I_{\text{пред}} = f(V_{\text{ст. р-ра}})$, частично представленные на рис.3):

а) электроокисление (электровосстановление) титруемого вещества: снижение положительного (возрастание отрицательного) $I_{\text{пред}}$ и выход на горизонталь вблизи момента эквивалентности (МЭ) параллельно оси X (объем затраченного титранта);

б) электроактивное вещество – титрант: изменение постоянного значения $I_{\text{пред}}$ на возрастающее вблизи МЭ;

в) электроактивные исследуемое вещество и титрант: снижение $I_{\text{пред}}$ до значения, близкого к МЭ и последующий подъем;

г) последовательное титрование двух электроактивных веществ: снижение до первого МЭ и дальнейшее постоянное значение $I_{\text{пред}}$ до второго МЭ. Далее – подъем при избыточном содержании титранта в системе;

д) электроокисление титруемого вещества и электровосстановление титранта: снижение $I_{\text{пред}}$ до пересечения с осью X (МЭ) и далее, как правило, под другим углом;

е) электроактивный продукт реакции: возрастание $I_{\text{пред}}$ от точки пересечения осей под углом, зависящим от природы деполяризатора, до МЭ с последующим выходом на горизонталь;

ж) титрование с электроактивным индикатором: некоторое постоянное значение $I_{\text{пред}}$ до МЭ с последующим снижением тока.

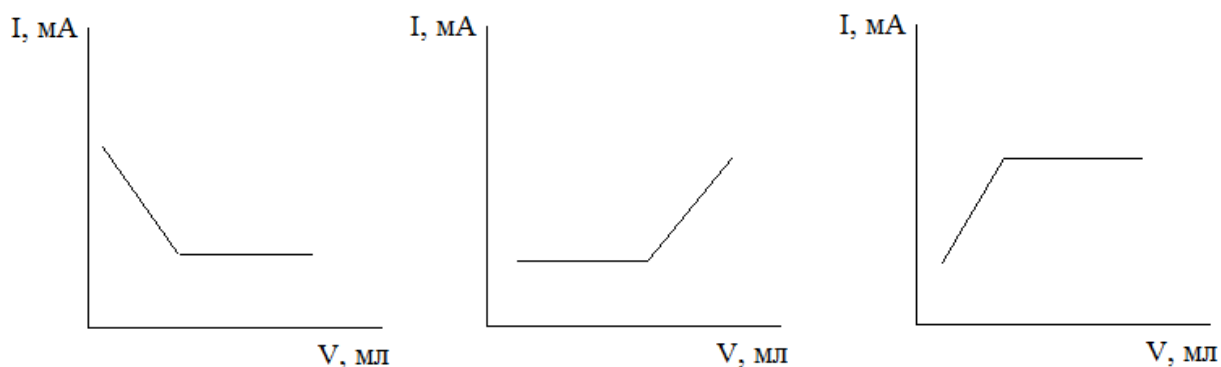


Рис.3. Кривые амперометрического титрования для случаев, когда электроактивны:
3.1. электроокисление титруемое вещество (электроокисление);
3.2. титрант;
3.3. продукт реакции.

Очевидно, что в ходе титрования объем жидкости в измерительной ячейке возрастает, например, при равенстве концентраций реагирующих веществ, в два раза. Полученные значения предельных токов необходимо корректировать, используя уравнение (9):

$$I_{\text{ф}} = I_{\text{изм}} \frac{V_1 + V_2}{V_1}, \text{ мкА} \quad (9)$$

где $I_{\text{кор}}$ – сила тока с учетом разбавления;

$I_{\text{изм}}$ – измеряемая сила тока, мкА;

V_1 – исходный объем исследуемого раствора, мл;

V_2 – объем введенного титранта, мл.

В связи с прямолинейностью участков кривых титрования амперометрический анализ может быть значительно ускорен (по сравнению с другими методами электрометрии) сокращением точек определения предельного тока. В техническом анализе допускается измерение значений $I_{\text{пред}}$ в 3-4 точках до и после момента эквивалентности с последующим определением последнего по пересечению пролонгированных прямых линий.

Другой, существенной для технического анализа особенностью амперометрии является зависимость возможности и интенсивности, заложенной в основу определения электродной реакции, от приложенного к индикаторному электроду напряжения. При обоснованном выборе величины последнего удастся, как правило, достичь больших точности и селективности контроля смесей нескольких компонентов.

Решение типовых задач

Задача 1. Навеску сплава 0,1000 г., содержащую кобальт растворили в смеси кислот и разбавили до 100,00 мл. Для полярографического анализа отобрали аликвоту 10,00 мл, разбавили фоном до 20,00 мл. Высота волны составила 35 мм.

Для построения калибровочного графика приготовили стандартный раствор соли кобальта (10^{-3}М), аликвотные части которого разбавили до 20,00 мл тем же фоном и получили при полярографировании следующие данные:

$V_{\text{ал}}$, мл	1	2	3	4	5
h , мм	10	20	30	40	50

Определить массовую долю кобальта в сплаве.

Решение. Строим график зависимости высоты волны h от объема раствора соли кобальта $V_{\text{ал}}$. По графику определяем, что высоте волны 35 мм соответствует объем соли кобальта, равный 3,5 мл. Содержание кобальта в анализируемой пробе равно:

$$m_{\text{Co}} = 5,81 \cdot 10^{-3} \text{ мг}$$

Это количество кобальта находится в 10,00 мл исследуемого раствора, тогда в 100,00 мл его содержится:

$$m_{\text{Co}} = 0,053 \text{ мг},$$

а массовая доля кобальта в сплаве равна:

$$\Delta_{\text{Co}} = \frac{0,053}{100,00}$$

Задача 2. Высоты полярографических волн составили 74 мм для 3 см³ анализируемого раствора сульфата меди и 35 мм для 2 см³ стандартного раствора CuSO₄, молярность которого 0,01 г-моль/л. Рассчитать молярность, нормальность, титр раствора CuSO₄, а также содержание CuSO₄ в нем (г).

Решение. Определим титр и нормальность стандартного раствора. Содержание CuSO₄ в одном литре

$$C_{\text{CuSO}_4} = 0,01 \text{ г/л}$$

$$T_{\text{CuSO}_4} = \frac{0,01}{100} \text{ г/мл}$$

$$N_{\text{CuSO}_4} = \frac{0,01}{1} \text{ н.}$$

Концентрации исследуемого раствора (M, N, T, p) рассчитываем по методу стандартных растворов, используя уравнение (7):

$$M_{\text{CuSO}_4} = \frac{74}{35} \text{ моль/л}$$

$$T_{\text{CuSO}_4} = \frac{74}{35} \text{ г/мл}$$

$$N_{\text{CuSO}_4} = \frac{74}{35} \text{ н.}$$

$$p_{\text{CuSO}_4} = \frac{74}{35} \text{ г в анализируемой пробе.}$$

Задача 3. Рассчитать концентрацию раствора (N) кадмия, если при анализе 15 см³ исследуемого раствора высота полярографической волны кадмия (h₁) составила 20,5 мм, а после добавления 2 см³ 0,053 н стандартного раствора хромида кадмия высота волны увеличилась до 24,3 мм (h₂).

Решение. Так как данный анализ проведен методом добавки раствора известной концентрации (стандарта), для определения нормальной концентрации воспользуемся уравнением (8):

$$N_x = \frac{N_{\text{std}} \cdot V_{\text{std}}}{V_{\text{анал}} + V_{\text{std}}} = \frac{0,053 \cdot 2}{15 + 2} \text{ н.}$$

Задача 4. при амперометрическом титровании 10,00 мл исследуемого раствора стандартным раствором калия с титром по цинку 0,002440 г/мл получили следующие результаты:

$V_{K_4Fe(CN)_6}$, мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I , мкА	44	45	46	47	48	175	300

Построить кривую титрования в координатах $I=f(V_{cm})$ и определить концентрацию цинка (мг/л) в анализируемом растворе.

Решение. Построив зависимость $I=f(V_{cm})$ находим объем затраченный до наступления момента эквивалентности (2,00 мл). Используя расчетные формулы, представленные в работе [7, стр. 71] определяем концентрацию цинка в растворе

$$C_{Zn} = \frac{I_{eq} \cdot V_{eq}}{V_{анал}} \cdot 10 \text{ мг/л.}$$

Раздел 5. КОНДУКТOMETРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Кондуктометрией называется физико-химический метод исследования различных систем, основанный на измерении их электрической проводимости.

Использование современных достижений в области теории растворов и ионных равновесий и применение электронных вычислительных машин позволяют с требуемой точностью решать многие теоретические и практические задачи аналитической химии, не прибегая к предварительным экспериментам. Достоверность прогнозируемых решений и их результатов может быть проверена опытным путем. Многие задачи возможно решать с помощью кондуктометрических методов анализа, отличающихся существенными преимуществами по сравнению с другими методами. Особое преимущество имеют кондуктометрические методы в системах автоматического и дистанционного химико-аналитического контроля различных стадий химико-технологических процессов.

Кондуктометрические методы анализа основаны на измерении электропроводности растворов электролитов, определяемой легко доступными физическими приборами. Эти методы просты, практически очень удобны, достаточно точны и позволяют решить ряд важных научно-исследовательских и производственных задач, не поддающихся решению классическими химическими методами. Успешное осуществление кондуктометрического анализа возможно не только при изменении электропроводности, обусловливаемом изменением концентрации определяемого вещества, но также и в тех случаях, когда электропроводность с концентрацией - не связана. Кондуктометрический метод титрования применяют для определения

индивидуальных соединений и анализа многокомпонентных бесцветных и окрашенных смесей, концентрированных и разбавленных водных, неводных и смешанных водно-органических растворов, а также для исследования разнообразных типов реакций.

Кондуктометрия находит применение в биохимических, физиологических, санитарно-гигиенических и клинических исследованиях. Этот метод используют для определения общего содержания и состояния электролитов в различных биологических объектах, а также в водах минеральных источников и в продуктах питания. Кондуктометрическое титрование широко применяют для количественного определения кислот, оснований и солей в различных жидкостях, в том числе и биологического происхождения. Кондуктометрия является одним из наиболее точных методов измерения констант диссоциации электролитов.

Теоретическая часть.

Сущность всех кондуктометрических методов изучения различных свойств проводников сводится к измерению их сопротивления или электрической проводимости, как следует из самого названия методов. Сопротивление обычно измеряют с помощью приборов-кондуктометров по схеме Кольрауша. При измерении сопротивления растворов электролитов применяют переменный ток, так как при использовании постоянного тока могут иметь место погрешности вследствие электролиза или поляризации электродов. Кондуктометрические ячейки представляют собой стеклянные сосуды с вмонтированными в них платиновыми электродами.

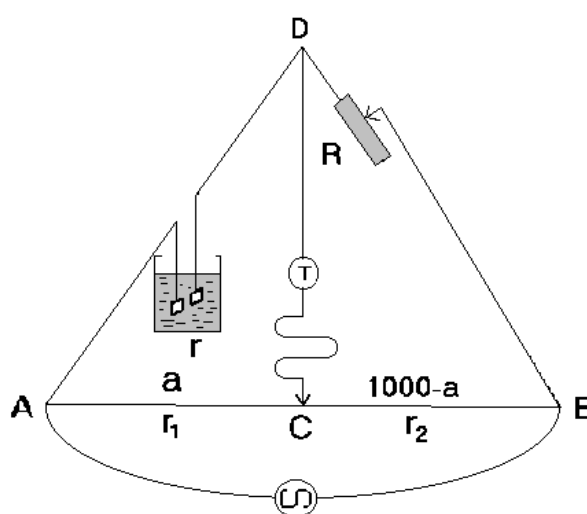


Рис. 1. Схема мостика Кольрауша. – сопротивление исследуемого раствора; - сопротивление магазина сопротивлений; - реохорд длиной 1000 мм; - сопротивление плеча реохорда

Анализ значений молярной подвижности ионов позволяет сформулировать следующие правила:

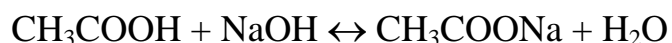
1. При равных концентрациях электрическая проводимость растворов сильной кислоты или сильного основания больше электрической проводимости растворов их солей.
2. При равных концентрациях электрическая проводимость раствора слабой кислоты меньше электрической проводимости раствора ее соли.

Поэтому при титровании растворов кислот растворами оснований в точке эквивалентности наблюдается резкое изменение электрической проводимости.

Так, пусть раствор синильной кислоты HCN неизвестной концентрации титруется раствором сильного основания NaOH . Идет реакция нейтрализации: $\text{HCN} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$

Водородные ионы H^+ , обладающие большой подвижностью, в растворе замещаются менее подвижными катионами основания Na^+ . Электрическая проводимость вследствие этого уменьшается и в точке эквивалентности становится минимальной. Добавление избытка щелочи приводит к появлению в растворе избытка высокоподвижных гидроксид-ионов OH^- . Это вновь приводит к увеличению электрической проводимости.

При титровании раствора слабой кислоты CH_3COOH раствором сильного основания NaOH



происходит замещение слабого электролита (кислоты), плохо диссоциирующего на ионы, на сильный электролит (соль) полностью диссоциирующий на ионы. Так как соль диссоциирует на малоподвижные ионы, то электрическая проводимость возрастает незначительно. Появление избытка щелочи приводит к появлению высокоподвижных гидроксид-ионов, вследствие чего электрическая проводимость резко возрастает. Абсцисса точки на кривой титрования, отвечающая резкому изменению электрической проводимости, соответствует объему стандартного раствора, идущего на титрование раствора, концентрацию которого определяют.

Кондуктометрическое определение степени и константы ионизации слабого электролита.

При разбавлении раствора слабого электролита степень его ионизации α возрастает по закону разведения Оствальда и при бесконечно большом разведении достигает предельного значения, равного единице. Вследствие этого, как было показано выше, молярная электрическая проводимость растворов слабых электролитов также растет до максимального значения, равного предельной электрической проводимости λ_{∞} .

На основании этих рассуждений естественно предположить, что молярная электрическая проводимость пропорциональна степени ионизации

$$\lambda_v = b_{\lambda} \alpha,$$

где λ - коэффициент пропорциональности.

Если $\alpha = 1$, то $\lambda_v = \lambda_{\infty}$, и поэтому коэффициент $b_{\lambda} = \lambda_{\infty}$. В общем случае можно записать $\lambda_v = \lambda_{\infty} \alpha$,

$$\text{откуда следует, что} \quad \alpha = \lambda_v / \lambda_{\infty}. \quad (1)$$

Согласно закону разведения Оствальда константа ионизации слабых электролитов равна

$$K = \alpha^2 c / (1 - \alpha), \quad (2)$$

где c - концентрация электролита.

Так как разведение $V = 1/c$, из уравнений (1) и (2) можно получить

$$K = \lambda_v^2 / (\lambda_{\infty} - \lambda_v) V.$$

Таким образом, для кондуктометрического определения степени ионизации α и константы K слабого электролита необходимо измерить его удельную электрическую проводимость χ , вычислить по уравнению $\lambda_{\infty} = \chi_{\infty} / 1000c = \chi_A / 1000c + \chi_k / 1000c$ значения молярной электрической проводимости $\lambda = \chi / 1000c$ при различных разведениях и предельную молярную электрическую проводимость по уравнению $\lambda_{\infty} = I_a + I_k$. Затем по уравнениям (1) и (2) рассчитать искомые значения.



1.1. Кондуктометрические методы анализа

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности анализируемого раствора. Существует несколько методов кондуктометрического анализа:

- прямая кондуктометрия – метод, позволяющий непосредственно определять концентрацию электролита путем измерения электропроводности раствора с известным качественным составом;
- кондуктометрическое титрование – метод анализа, основанный на определении содержания вещества по излому кривой титрования. Кривую строят по измерениям удельной электропроводности анализируемого раствора, меняющейся в результате химических реакций в процессе титрования;
- хронокондуктометрическое титрование – основано на определении содержания вещества по затраченному на титрование времени, автоматически фиксируемого на диаграммной ленте регистратора кривой титрования.

1.2. Теоретические основы кондуктометрического метода анализа. Основные законы и формулы

Электропроводностью называется способность веществ (металлов, газов, жидкостей и др.) проводить электрический ток под воздействием внешнего источника электрического поля. Электропроводностью называют величину, обратную электрическому сопротивлению R . Электропроводность измеряется в обратных омах (Ом^{-1}) или сименсах (См).

Различают следующие виды электропроводности:

- Электронная – осуществляется электронами металлов, сплавов, полупроводников, некоторых солей – проводники I рода;
- Ионная – осуществляется ионами (газы, растворы электролитов) – проводники II рода;
- Смешанная – осуществляется электронами и ионами в зависимости от условий.
- Смешанной электропроводностью обладают, например, растворы солей некоторых щелочных и щелочноземельных металлов в аммиаке.

Растворы электролитов, являясь проводниками II рода, подчиняются закону Ома. По аналогии с сопротивлением проводников I рода, сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S

$$R = \rho (l / S),$$

где ρ - удельное сопротивление ($\text{Ом} \cdot \text{см}$). При $l = 1 \text{ см}$ и $S = 1 \text{ см}^2$ имеем $R = \rho$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см^3 раствора, находящегося между двумя параллельными пластинами площадью 1 см^2 , отстоящими друг от друга на 1 см .

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электропроводностью $\sigma = 1/\rho$. Удельная электропроводность ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$) численно равна току (в амперах), проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1 В на единицу длины.

Электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (т.е. от концентрации), числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (т. е. от заряда иона), и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля. С учетом всех этих факторов электропроводящие свойства ионов характеризуют эквивалентной ионной электрической проводимостью (подвижностью).

Эквивалентной электрической проводимостью называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Ее единицей измерения является $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Удельная и эквивалентная проводимость связаны соотношением:

$$\kappa = 1000 \sigma / c,$$

где c – молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л.

Методы прямой кондуктометрии основываются на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов

электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита.

В практической работе обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных электролитов. В связи с относительно близкими значениями подвижностей ионов кондуктометрические измерения дают информацию главным образом лишь об общей концентрации ионов в растворе. Малая селективность кондуктометрического метода существенно ограничивает его применение.

Измерения электрической проводимости растворов широко применяют в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности (*кондуктометрическое титрование*). В методах кондуктометрического титрования измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах $\kappa - V_{\text{титранта}}$ (удельная электропроводность – объем раствора титранта). Практически в этом методе могут быть использованы такие химические реакции, в ходе которых происходит резкое изменение (обычно возрастание) электрической проводимости после точки эквивалентности (реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т. д.).

Токи, имеющие частоту порядка мегагерц и десятков мегагерц, называют токами высокой частоты. При таких частотах в растворе начинают играть роль эффекты *молекулярной*, или *деформационной*, и *ориентационной поляризации*. Поляризация обоих типов вызывает кратковременный электрический ток (ток смещения). Кроме того, поляризация молекул приводит к существенному изменению диэлектрической и магнитной проницаемостей раствора, что открывает новую возможность исследования свойств системы при титровании.

При построении кривой высокочастотного титрования показания прибора откладывают по оси ординат как функцию объема добавленного титранта. Промышленностью выпускаются стандартные высокочастотные титраторы.

В ячейках высокочастотного титрования электроды не соприкасаются с исследуемым раствором, что является одним из существенных достоинств метода.

1.3. Зависимость электропроводности от экспериментальных параметров

1.3.1. Зависимость от концентрации

Чем выше концентрация или подвижность ионов, тем выше удельная электропроводность раствора.

Электрофоретический эффект заключается в том, что имеющаяся около каждого иона ионная атмосфера несет заряд, противоположный иону, движется в противоположном направлении и тормозит движение иона.

Релаксационный эффект объясняется тем, что вокруг движущегося иона ионная атмосфера разрушается и вновь возникает по мере его движения. При этом ион оказывается несимметрично расположен в своей ионной атмосфере. Ионная атмосфера не успевает полностью сформироваться при движении иона и, имея заряд, противоположный иону, тормозит его движение.

1.3.2. Влияние природы растворенного вещества на электропроводность

Природа растворенного вещества влияет на величину электропроводности за счет двух факторов:

- характер связи. Чем более ионной является связь в молекуле, тем больше степень диссоциации и тем выше удельная электропроводность;
- размер сольватированных ионов. Чем больше радиус сольватированного иона, тем ниже удельная электропроводность.

1.3.3. Влияние растворителя

- Растворитель влияет на величину удельной электропроводности через два параметра – вязкость и диэлектрическую проницаемость.

1.3.4. Влияние температуры

- Величина температурного коэффициента при средних температурах в водных растворах для большинства ионов изменяется в пределах $0,02 \div 0,025$, поэтому увеличение удельной и эквивалентной электропроводности раствора при повышении температуры на 1° составляет примерно 2–2,5%. Так как погрешность измерения электропроводности при изменении температуры высока, при проведении кондуктометрических исследований растворы необходимо термостатировать.

1.4. Применение прямой кондуктометрии

1. Определение концентрации раствора электролита с известным качественным составом (метод градуировочного графика, метод стандартных добавок).

2. Кондуктометрический детектор в хроматографии.

3. Определение физико-химических констант.

1.5. Кондуктометрические методы в физико-химических исследованиях

1.5.1. Определение электропроводности слабых электролитов

1. Эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разбавлении является наиболее полной характеристикой электролита, так как в этих условиях на величину эквивалентной электропроводности не влияют степень диссоциации – для слабых электролитов и межйонные взаимодействия – для сильных.
2. Определение производится путем экстраполяции зависимости κ от \sqrt{c} на значение. Однако данный способ дает ненадежные результаты.
3. Для определения эквивалентной электропроводности удобнее использовать метод, основанный на законе независимого движения ионов Кольрауша. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении для любого электролита равна сумме ионных электропроводностей.

1.5.2. Определение растворимости малорастворимого соединения

Растворимость этой соли равна S , а насыщенный раствор соли имеет электропроводность. Для случая диссоциации малорастворимых солей величина практически равна и может быть рассчитана на основании закона Кольрауша либо взята из справочников для ионных электропроводностей растворов при бесконечном разбавлении.

1.6. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование основано на измерении электропроводности раствора, меняющейся в процессе химической реакции между исследуемым веществом и титрантом. Точку эквивалентности фиксируют по резкому излому кривой титрования.

Например, пусть определяемое вещество АВ и титрант CD в растворе полностью диссоциируют на ионы, а в результате реакции образуется малодиссоциируемое вещество AD:



Вследствие изменения состава раствора в процессе титрования происходит изменение электропроводности раствора электролита. При этом до точки

эквивалентности возможен различный характер изменения электропроводности в зависимости от соотношения подвижности ионов A^+ и C^+ .

Чем острее угол на кривой титрования, тем точнее можно определить точку эквивалентности. Точка эквивалентности будет выглядеть тем отчетливее, чем заметнее разница между электропроводностями титруемого раствора и титранта.

В кондуктометрическом титровании можно использовать реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования. Окислительно-восстановительные реакции используют крайне редко (в основном в полупроводных растворителях) из-за того, что протекают они в сильноокислых или сильнощелочных средах, на фоне которых трудно зафиксировать малое изменение электропроводности за счет основной реакции.

При титровании кислот основаниями происходит замена высокоподвижных ионов водорода (гидроксония) ионами с намного меньшей подвижностью. При титровании кислот необходимо учитывать общее правило: чем более диссоциирована кислота, тем ближе отвечает точке эквивалентности минимум электропроводности на кривой кондуктометрического титрования.

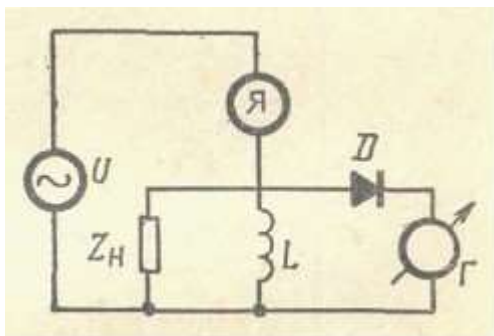
1.7. Высокочастотное кондуктометрическое титрование

Высокочастотное кондуктометрическое титрование отличается от обычного кондуктометрического титрования отсутствием непосредственного контакта исследуемого раствора с электродами и использованием тока очень высокой частоты (1–100 МГц). Данный метод основан на регистрации изменений слагаемого высокочастотной электропроводности (G) в зависимости от концентрации определяемого электролита в процессе титрования. В свою очередь G есть сложная функция от электропроводности раствора и частоты тока.

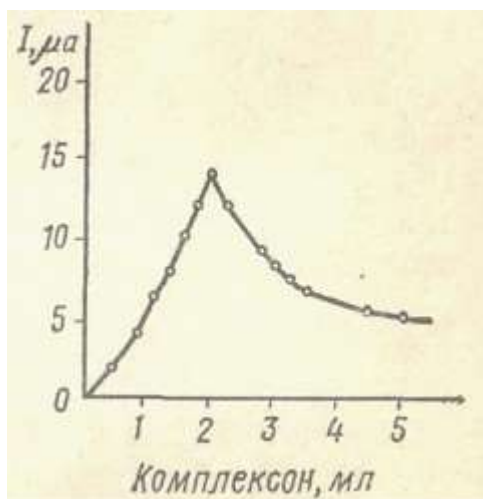
Наибольшее распространение в высокочастотном титровании нашли два вида ячеек: емкостные и индуктивные. В емкостных ячейках в процессе титрования изменяется электрическое поле, в индуктивных – магнитное. Емкостные ячейки целесообразно использовать при титровании в растворах с низкими величинами электропроводности, индуктивные – с относительно высокой электропроводностью.

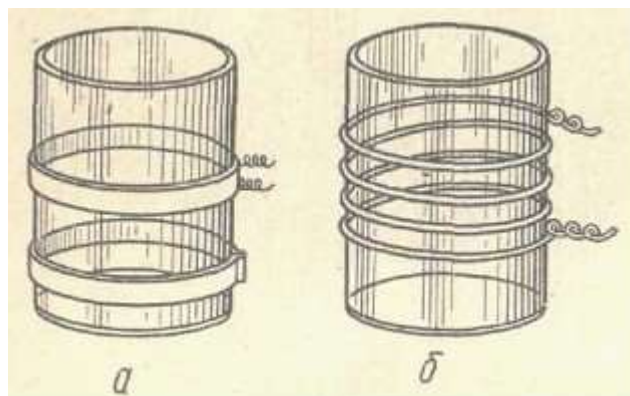
В процессе титрования происходит изменение состава раствора, который влияет на диэлектрическую проницаемость и определяет проводимость ячейки. При применении токов высокой частоты проводимость будет обуславливаться не только реальным перемещением заряда, но и потерями электрической энергии на индуктивность и емкость цепи.

Форма кривой высокочастотного титрования зависит от частоты тока, диэлектрической проницаемости растворителя, концентрации электролита, подвижности ионов и др. Успешное проведение высокочастотного титрования возможно лишь при точном знании характеристических кривых соответствующих ячеек, зависящих от измеряемого параметра, типа ячейки и измерительного прибора.



Методы прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования основаны на движении ионов в электрическом поле. Для измерения электропроводности электроды погружают в исследуемый раствор. В случае высокочастотных методов (Рис.6) ячейку с анализируемым раствором помещают между металлическими пластинками (**ячейки конденсаторного типа**) или внутрь индукционной катушки (**индуктивные ячейки**). Электроды подключаются к сетчатому или анодному контуру высокочастотного генератора ($\omega = 10^6$ вЂ“ 10^8 РЎС†.). Ячейка в цепи переменного тока является емкостью и не препятствует прохождению электрического тока.





На рисунке представлена электрическая схема высокочастотного титрования. В случае применения высокочастотных токов электрохимические процессы на электродах не протекают и зависимость между силой тока и напряжением определяется электрохимическими свойствами всей химической системы, заключенной между электродами. Возникающие в ходе титрования химические изменения влияют на диэлектрическую проницаемость и удельную электропроводность раствора, определяя величину полной проводимости ячейки. Полная проводимость ячейки является суммой активной и реактивной проводимостей. **Активная проводимость** является результатом перемещения ионов, вызываемым градиентом потенциала в системе. **Реактивная проводимость** определяется поляризацией атомов молекулы (поляризация смещения) и упорядочением расположения дипольных молекул (поляризация ориентации) под влиянием внешнего электрического поля. Кривая титрования по данному методу представлена на рисунке. Оба типа поляризации вызывают прохождение тока в течение очень короткого времени, следующим за моментом приложения электрического тока. Кривая строится в координатах $V \ll C \Gamma R \rho \gg P^\circ$ тока- объем титранта.

Метод высоко частотного титрования уступает по избирательности и потенциометрическому и полярографическому методам. По чувствительности высокочастотное титрование несколько уступает обычному кондуктометрическому.

Основные преимущества применения высокочастотного титрования следующее:

а) отсутствует контакт металлических электродов с исследуемым раствором. Это исключает поляризационное и каталитическое влияние материалов электродов на химические реакции, что дает возможность работать в агрессивных средах, избавляет от необходимости применять платину;

б) выделяющиеся в ходе реакции на внутренней стенке ячейки осадки, не препятствуют прохождению через раствор высокочастотного тока, что делает возможным точное установления конечной точки титрования;

в) титрование можно проводить не только в водных, но и в неводных средах, что используется при контроле синтеза органических веществ

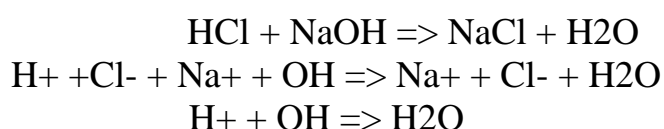
1.8. Особенности кондуктометрических методов анализа

1. Возможность проводить определение не только в прозрачных, но и в окрашенных и мутных растворах, а также в присутствии окислителей, восстановителей органических веществ.
2. Возможность определения различных неорганических и органических индивидуальных соединений.
3. Высокая чувствительность метода, позволяющая работать с разбавленными растворами.
4. Анализ водных и органических растворов.
5. Возможность автоматизации процесса (хронокондуктометрия).
6. Использование разнообразных типов реакций.
7. Во многих случаях отсутствие необходимости проводить предварительную пробоподготовку.
8. Простота определения конечной точки титрования по пересечению двух прямых.
9. Возможность проведения дифференцированного титрования смесей электролитов, что невозможно при титровании с визуальной индикацией конечной точки титрования.

Примеры титрования.

1. Титрование сильной кислоты сильным основанием

Реакция протекает по уравнению:



Группы OH-1 связывают ионы H⁺ в малодиссоциируемую молекулу воды (H₂O). Ионы хлора будут безучастными свидетелями протекающей реакции. Согласно реакции ионы H⁺ меняются на ионы Na⁺. При 25°C численные значения эквивалентных электропроводностей ионов при бесконечном разведении равны:

$$\lambda(\text{H}^+) = 36,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв} \quad \lambda(\text{Na}^+) = 3,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}$$

Таким образом, электропроводность раствора при титровании уменьшается. После точки эквивалентности в растворе начинается накопление ионов OH^- , значение эквивалентной электропроводности ионов OH^- при бесконечном разведении равно:

$$\lambda_{\text{OH}^-} = 205 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}$$

Так как эквивалентная электропроводность ионов OH^- при бесконечном разведении велика, то электропроводность раствора начинает резко увеличиваться.

Точка эквивалентности не всегда может быть выражена столь ярко, как на рисунке, она может быть размыта, в этом случае к кривой титрования следует провести касательные, их пересечение и даст точку эквивалентности (см. рис.10).

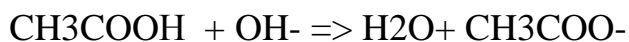
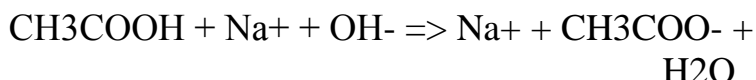
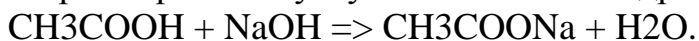
Расчет проводят по закону эквивалентов:

$$V_1 N_1 = N_2 V_2 \quad (20)$$

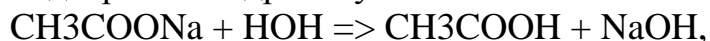
Титр. вещество титрант

2. Титрование слабой кислоты сильным основанием.

Титрование слабой кислоты сильным основанием рассмотрим на примере титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия:



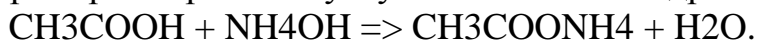
В результате титрования образуется ацетат натрия, соль, которая подвержена гидролизу:



сдвигающая рН раствора в сторону щелочной среды. Кроме того, присутствие CH_3COONa способствует уменьшению диссоциации слабой кислоты (буферное действие). Эти противоположные эффекты дают кривые с минимумом, положение которого зависит как от концентрации так и силы кислоты

3. Титрование слабой кислоты слабым основанием.

Титрование слабой кислоты сильным основанием рассмотрим на примере титрования уксусной кислоты гидроксидом аммония:



Т. к. концентрация ионов водорода очень мала, то наклон будет небольшой до точки эквивалентности. Также мала концентрация ионов гидроксила вследствие диссоциации NH_4OH , поэтому после точки эквивалентности резкого возрастания кривой наблюдаться не будет. Этот

случай практически не используется из-за размытости точки эквивалентности.

4. Титрование смеси сильной и слабой кислот сильным основанием
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl} + \text{NaOH} \Rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COONa}$

В этом случае ход кривой изменяется и на кривой титрования наблюдается 2 точки эквивалентности: первая точка будет соответствовать титрованию сильной кислоты, например соляной, если взята смесь соляной и уксусной кислот. Объем, пошедший на титрование слабой кислоты определяется по формуле:

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = V_2 - V(\text{HCl})$$

5. Титрование соли солью с образованием осадка
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \Rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{CH}_3\text{COONa}$
 $2\text{Na}^{++}\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2++}2\text{CH}_3\text{COO}^{--} \Rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{Na}^+ + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$
 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \Rightarrow \text{BaSO}_4$
 $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 8,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}$
 $\lambda(\text{Ba}^{2+}) = 4,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}.$

Так как эквивалентные электропроводности ионов не сильно отличаются друг от друга, то точка эквивалентности будет размыта.

Титрование находит широкое применение при анализе кислот, оснований их смесей, солей по методу осаждения, комплексообразования. Кондуктометрическое титрование тоже использует схему Кольрауша, только вместо ячейки используется стакан, куда наливают титруемое вещество и опускают жестко закрепленные Pt электроды, чтобы в течение опыта не изменялось сопротивление электродов, а, следовательно, оставалась постоянной величина $1/S$. При титровании раствор должен перемешиваться, поэтому используют магнитную мешалку. Кондуктометрическое титрование используют тогда, когда невозможно пользоваться индикатором.

Характеристика метода:

- 1) точен;
- 2) объективен;
- 3) можно титровать мутные растворы;
- 4) можно определять одновременно несколько веществ;
- 5) можно титровать в автоматическом режиме.